

Nina Pottonen

Liuotinmaalien jälkipaksuntaminen ja reologinen käyttäytyminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioala

Opinnäytetyö

11.3.2015

<p>Tekijä(t) Otsikko</p> <p>Sivumäärä Aika</p>	<p>Nina Pottonen Liutinmaalien jälkipaksuntaminen ja reologinen käyttäytymisen</p> <p>35 sivua + 13 liitettä 11.3.2015</p>
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioala
Ohjaaja(t)	Teknos Oy, Pasi Virtanen, Group Specialist R&D Metropolia Ammattikorkeakoulu, Jukka Niiranen, yliopettaja
<p>Työn tarkoituksena oli tutkia paksuntajien vaikutuksia liutinmaalien reologiakäyttäytymiseen, kun paksuntajia lisätään maalinvalmistuksen loppuvaiheessa.</p> <p>Aluksi työssä on kerrottu pinnoitteista, maalien koostumuksesta ja reologian teoriaa. Reologiaa on pohdittu maaliteollisuuden näkökulmasta.</p> <p>Koeosuudessa käsitellään käytettyjä laitteita, työn maaleja ja kuvataan koeasetelma.</p> <p>Menetelminä käytettiin maaliteollisuudessa yleisesti käytössä olevia reometrimittausta, KU-viskositeettia ja valumistestiä. Laitteet olivat Anton Paar Physica MCR 301 -reometri ja Braive Instrumentsin Krebs Units -viskometri. Maalit valittiin valmiista tuotantoeristä.</p> <p>Tulokset olivat odotetun suuntaisia. Paksunnetun maalin viskositeetti on korkea alhaisilla leikkausnopeuksilla ja alenee leikkausnopeuden kasvaessa. Näiden muutosten määrät olivat uutta tietoa.</p> <p>Työssä saatiin hyvä kuva liutinmaalien reologisesta käyttäytymisestä jälkipaksuntajien kanssa. Tulosten soveltaminen muihin maaleihin on kuitenkin tehtävä harkiten.</p>	
Avainsanat	liutinmaali, paksuntaja, reologia, viskositeetti

Author(s) Title Number of Pages Date	Nina Pottonen Post-thickening and rheological behavior of solvent-based paints 35 pages + 13 appendices 11 March 2015
Degree	Bachelor of Laboratory Sciences
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructor(s)	Pasi Virtanen, Group Specialist R&D, Teknos Oy Jukka Niiranen, Principal Lecturer, Helsinki Metropolia University of Applied Sciences
<p>The purpose of this thesis was to examine the effects of thickeners on rheological behavior in solvent-based paints when thickeners are added at the end of the paint manufacturing.</p> <p>The theoretical part of the thesis describes coatings in general, paints composition and rheology theory. The rheology is considered from the perspective of the paint industry.</p> <p>The experimental part of the thesis presents the used equipment, tested paints and describes the experimental design.</p> <p>The methods used are common in the paint industry: rheology measurement, Krebs Unit (KU) viscosity and sagging test. The equipment was Anton Paar Physica MCR 301 rheometer and Braive Instruments Krebs Unit viscometer. Paints were selected from the finished production batches.</p> <p>The results were as expected. Viscosity of the thickened paint is high at low shear rates and decreases with increasing shear rate. The magnitudes of these changes were new information.</p> <p>The results of the thesis gave good picture of rheological behavior of solvent-based paints with thickeners. The application of these results to other paints must be made with caution.</p>	
Keywords	solvent-based paint, thickener, rheology, viscosity

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Pinnoitteet	2
2.1	Pinnoitteet yleisesti	2
2.2	Lakat	2
2.3	Vahat	2
2.4	Maalit	2
2.4.1	Sideaineet	3
2.4.2	Liuottimet	4
2.4.3	Pigmentit ja täyteaineet	4
2.4.4	Apuaineet	5
3	Reologia	6
3.1	Reologian teoriaa	6
3.2	Mittausmenetelmät ja -laitteet	7
3.3	Viskositeetti	7
3.4	Reometri	10
3.5	Tiksotropia	12
3.6	Reologian vaikutus maalin ominaisuuksiin	13
3.6.1	Varastointiominaisuudet	13
3.6.2	Ruiskutettavuus	13
3.7	Paksuntajat ja viskositeetti	13
4	Kokeellinen osuus	16
4.1	Yleistä	16
4.2	Työssä käytetyt laitteet	16
4.3	Työssä käytetyt kemikaalit	17
4.3.1	Koemaalit	17
4.3.2	Paksuntajat	18
4.4	Koeasetelma	20
4.5	Reometrin asetukset	21
5	Tulokset ja päätelmät	21
5.1	Dynaaminen viskositeetti	21
5.2	Tiksotropiamittaus	27
5.3	Muut testit	29

5.3.1	Krebs - Stormer	29
5.3.2	Valumistesti	32
5.4	Päätelmät	33
	Lähteet	35

Liitteet

- Liite 1. Maali 1 - 0,4 % viskositeettikuvaajat
- Liite 2. Maali 1 - 0,8 % viskositeettikuvaajat
- Liite 3. Maali 2 - 0,4 % viskositeettikuvaajat
- Liite 4. Maali 2 - 0,8 % viskositeettikuvaajat
- Liite 5. Maali 1 - paksuntajien viskositeettikehitys
- Liite 6. Maali 2 - paksuntajien viskositeettikehitys
- Liite 7. Maali 1 - 0,4 % tiksotropiakuvaajat
- Liite 8. Maali 1 - 0,8 % tiksotropiakuvaajat
- Liite 9. Maali 2 - 0,4 % tiksotropiakuvaajat
- Liite 10. Maali 2 - 0,8 % tiksotropiakuvaajat
- Liite 11. Maali 1 - paksuntajien tiksotropiakehitys
- Liite 12. Maali 2 - paksuntajien tiksotropiakehitys
- Liite 13. Valumistesti

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Teknos Oy:n tutkimus- ja tuotekehitysosaston kanssa. Teknos Oy on perustettu vuonna 1948 ja on nykyisin Suomen suurimpia perheyriä. Yrityksen toimialana on maalien ja pinnoitteiden valmistus ja myynti.

Työn tarkoituksena on selvittää, kuinka muutamat markkinoilla olevat paksuntajat vaikuttavat tiettyjen maalien reologiaan ja lepoviskositeettiin sekä varastointiominaisuuksiin, kun niitä lisätään tuotannon loppuvaiheessa eli niin sanottuina jälkilisäyksinä. Toisena tavoitteena on verrata nykyisten tuotannon aikaisten viskositeettimittausten ajanmukaisuutta arvioitaessa maalin käyttäytymistä varastoinnin jälkeen.

Paksuntajia ja apuaineita valmistava raaka-ainetoimittaja joutuu muokkaamaan tuotteidensa koostumusta REACH -asetusten mukaiseksi ja tämä vaikuttaa myös maalien valmistukseen. Tämä koesarja tehtiin muuttuvien raaka-aineiden vaikutusten tutkimiseksi ja muutosten ennakoimiseksi.

Työssä käytettiin maalteollisuudessa yleisesti käytössä olevia tutkimusmenetelmiä sekä reologisia menetelmiä, jotka ovat tällä hetkellä enemmän tuotekehityskäytössä.

2 Pinnoitteet

2.1 Pinnoitteet yleisesti

Pinnoite on yleisnimi monenlaisille pintakäsittelyaineille, joita voidaan käyttää muuttamaan pintojen väriä ja suojaamaan niitä. Varsinaisten maalien lisäksi on olemassa lakkoja, vahoja ja öljyjä, joita voidaan käyttää erilaisten pintojen käsittelyyn. Ne poikkeavat maalin koostumuksesta joko kemiallisesti tai toimintamekanisminsa perusteella.

2.2 Lakat

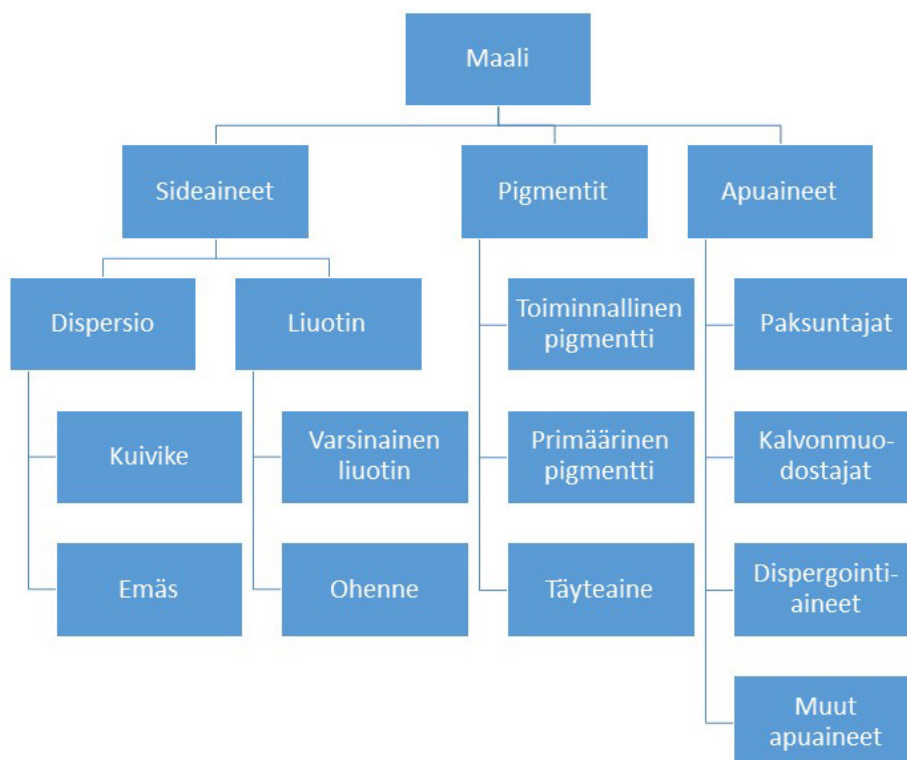
Lakat ovat pääsääntöisesti puupintojen käsittelyyn tarkoitettuja kemikaaleja. Lakat imeytyvät hieman syvemmälle, maalit jäävät pääsääntöisesti pinnalle. Lakkoja käytetään myös jo valmiiksi maalattujen pintojen suojaamiseen. Lakkoja voidaan sävyttää, mutta niissä ei ole varsinaista pigmenttiä kuten maaleissa.

2.3 Vahat

Vahat ovat orgaanisia, pitkäketjuisia estereitä, jotka pehmenevät lämmössä eivätkä oikeastaan kovetu ollenkaan. Niillä saadaan pehmeitä, läpikuultavia pintoja, jotka hylkivät vettä ja kosteutta antaen puupinnan kuitenkin hengittää [1]. Vahatkin imeytyvät pintaan eivätkä muodosta varsinaisesti kalvoa. Vahoja voidaan sävyttää, mutta ne eivät sisällä pigmenttejä.

2.4 Maalit

Maalit poikkeavat näistä esimerkeistä monellakin tapaa. Ne muodostavat kovettuessaan alustaan tarttuvan, peittävän kalvon. Maalit koostuvat sideaineista, pigmenteistä, liuottimista ja apuaineista. Maalit ovat pääsääntöisesti nestemäisiä, mutta nykyisin on paljon myös jauhemaaleja, jotka ovat sähköstaattisesti levitettäviä pulvereita. Tässä työssä käsitellään vain nestemaaleja. Maalin koostumusta on kuvattu kaaviona kuvassa 1.



Kuva 1. Maalin koostumus pääpiirteittäin [2, s. 1.]

2.4.1 Sideaineet

Maalin tärkein ainesosa on sideaine. Sideaineet ovat suurimolekyyllisiä kiinteitä tai nestemäisiä polymeerejä. Ne määräävät suurelta osin maalikalvon kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet [2, s. 1]. Sideaineiden tarkoituksena on sitoa maalin pigmentit ja tartuttaa maali alustaansa. Näitä ominaisuuksia voidaan myös parantaa erilaisilla apuaineilla. Sideaineiden täytyy antaa suojaava kalvo maalattavalle pinnalle, kestää säätä, vettä, kemikaaleja, lämpötilanvaihteluja ja vaikuttaa kuivumisnopeuteen. Siveltäessä sideaineet ovat nestemäisiä ja kuivuttuaan kiinteitä. Ne ovat tyypillisesti lakkaa tai muovia, esimerkiksi akryyliä, lateksia tai melamiinia. Kuivuminen voi tapahtua fysikaalisesti tai kemiallisesti. Usein sideaineet kuivuvat molemmilla tavoilla. Kemiallinen kuivuminen vaatii kemiallisen reaktion ja fysikaalinen kuivuminen on esimerkiksi liuottimen haihtumista pois maalista. Sideaineet voidaan luokitella useaan eri ryhmään kemiallisen tyyppinsä mukaan. Samoja luokitteluja käytetään usein myös maalituotteita luokiteltaessa.

2.4.2 Liuottimet

Yleisesti puhuttuna maaleja on vesiohenteisina ja liuotinohenteisina. Liuotin on neste-mäinen aine, joka maalin kuivuessa haihtuu. Sen tarkoitus on tehdä maalista juokse-vampaa ja helpommin pintaan imeytyvää. Vesiohenteisissa maaleissa liuottimena on vesi ja liuotinmaaleissa se on jokin orgaaninen liuotin. Vesimaalien etuna on ympäris-töystävällisyys ja terveydelle turvallisempi käytettävyys.

Perinteisiä liuotinmaaleja kutsutaan joskus öljymaaleiksi tai alkydimaaleiksi. Ne sisältä-vät merkittävästi suurempia määriä orgaanisia liuottimia kuin vesiohenteiset maalit. Näillä maaleilla on voimakas tuoksu ja ne voivat olla terveydelle haitallisia kuivumisvai-heessa, kun liuotin haihtuu. Liuotinmaalin etuna on sen riippumattomuus lämpötilasta, joissain tapauksissa huokeampi hinta ja valmistuksen helppous. Liuotinmaalien kuljetuk-siin ja varastointiin ei tarvita niin tarkkoja olosuhteita kuin vesimaaleilla. Samoin käyttö-olosuhteet voivat olla vapaammat. Sanotaan, että liuotinmaaleilla on suurempi applikaa-tioikkuna eli liuotinmaali kestää suurempia ilmankosteus- ja lämpötilanvaihteluita levitys-vaiheessa. [3]

Vaikka vesi on liuottimena halpaa, muiden aineiden liuottaminen veteen voi tulla kalliiksi ja olla monimutkaista. Liuotinmaaleilla tarttuvuus alustaan on helpompi saavuttaa kuin vesimaaleilla. Vesi on voimakkaasti poolinen yhdiste, jolla on korkea pintajännitys ja sen vuoksi maalin tarttuminen maalattavaan pintaan voi olla vaikeaa. Tämän ominaisuuden kumoamiseksi tarvitaan enemmän apuaineita [3]. Liuotinmaaleja käytetään enimmäk-seen teollisuusmaalauksessa. Ohenninliuottimella säädellään maalin viskositeettia ja sitä voidaan lisätä esimerkiksi ruiskumaalaamista varten. Vääränlaisella liuottimella voi-daan maali saada saostumaan ja käyttökelvottomaksi [4, s. 13]. Liuottimen tehtävinä maalissa on liuottaa sideaine, tehdä maali helposti levitettäväksi, kostuttaa maalattavaa alustaa ja auttaa maalikalvon muodostumisessa.

2.4.3 Pigmentit ja täyteaineet

Pigmenttien ensisijaisena tehtävänä on koristaa ja peittää kohde, johon maalia on lisätty. Tämä peittävä ominaisuus erottaa maalin lakasta [5, s. 54].

Pigmentit ovat kiinteitä väriaineita, joita käytetään maaleissa tuomaan väriä. Suurimaksi osaksi pigmentit ovat epäorgaanisia yhdisteitä [3]. On olemassa luonnonpigmenttejä ja synteettisesti valmistettuja pigmenttejä. Primääripigmentin tehtävänä on lisätä väriä ja peittävyyttä maalikalvoon. Se suojaa myös sideaineen komponentteja ulkoisilta rasituksilta, kuten ultraviolettivalolta. Tällaisia pigmenttejä ovat esimerkiksi titaanidioksidi, hiilimusta ja rautaoksidi [2, s. 3].

Toiminnalliset pigmentit torjuvat korroosiota, parantavat läpäisemättömyyttä ja voivat toimia palonestäjinä. Ne myös torjuvat likaa, hometta, bakteereja sekä eristävät lämpöä ja niillä voi muokata sähkönjohtokykyä [2, s. 290].

Täytepigmentit ovat epäorgaanisia pigmenttejä, joita saadaan mineraaleista [5, s. 59]. Täyteaineiden tarkoitus on parantaa maalin haluttuja ominaisuuksia esimerkiksi kalvon paksuutta ja kovuutta, peittävyyttä, tuntumaa tai maalin hintaa. Myös maalin kiiltoa voidaan säädellä täytepigmentin avulla.

2.4.4 Apuaineet

Apuaineilla tarkoitetaan maalissa pieninä pitoisuuksina (0,1 - 1,0 % maalin painosta) käytettyjä kemikaaleja, jotka parantavat maalituotteen ominaisuuksia. Näitä aineita ovat muunmuassa vaahdonestäjät, kostutinaaineet, dispergointiaineet, homemyrkyt, kalvonmuodostajat, paksuntajat, kuivikkeet ja ruosteenestäjät. Ne toimivat juurikin nimensä mukaisesti. Vaahdonestäjät poistavat maalista ilmakuplia, joita muodostuu maalin tekovaiheessa, kostutinaaineet auttavat maalia tarttumaan maalattavaan pintaan kostuttamalla sitä. Dispergointiaineet auttavat maalin jauhautumisessa sen tekovaiheessa. Homemyrkyt estävät homeiden ja levien kasvua vesiohenteisissa maaleissa ja myös kuivilla kalvoilla. Kalvonmuodostajat edesauttavat halutunlaisen kalvon muodostumista maalin kuivuessa hidastaen tai nopeuttaen maalikalvon kuivumista. Paksuntajilla muokataan maalien viskositeettia eri käyttövaiheiden tarpeiden mukaan.

3 Reologia

3.1 Reologian teoriaa

Reologialla tarkoitetaan sanatarkasti virtausoppia (kreik. rheos = virtaus, logos = oppi). Käsitteenä kuitenkin reologia on enemmän valumiseen ja muodonmuutoksiin liittyviä määrittämiä. Tieteenalana se on lähellä fysiikkaa, koska sen tärkeimmät mitattavat muuttujat ovat mekaanisia; esimerkiksi voimia ja vetovoimia. [6] Reologialla voidaan tuotekehityksessä mallintaa aineen käyttäytymistä. Aineen reologiset ominaisuudet ilmenevät esimerkiksi virtauksissa putkistoissa, purkkeihin annosteluissa ja maalien ruiskutuksissa. Maalien kohdalla määrittäykset sisältävät viskositeetin mittaamista, valumisen ja tasaantumisen tutkimista, maalin käyttäytymistä levitettäessä ja varastointikestävyyden mittaamista.

Juokseviin aineisiin, kuten maaleihin, kohdistuu rasituksia, kun niitä kuljetetaan tai käsitellään. Ne leikkautuvat, venyvät ja puristuvat virtauksien vuoksi. Rasitukset aiheuttavat kitkaa aineen molekyyliden välillä, mikä johtaa mitattavaan vastukseen.

Maaleihin kohdistuvan pitkäaikaisen, tasaisen leikkausrasituksen aiheuttama käyttäytyminen on tärkeää tuntea. Leikkausrasituksen aiheuttamaa virtausta mitataan leikkausnopeudella γ , jonka yksikkö 1/s:

$$\gamma = v/h = \text{nopeus} / \text{korkeus} = \left[\frac{m}{s} / m \right] = 1/s \quad (1)$$

Leikkausta maalissa vastustaa leikkausvoima τ , jonka yksikkö on Pa (Pascal):

$$\tau = F/A = \text{voima} / \text{pinta-ala} = \left[N / m^2 \right] = Pa \quad (2)$$

Mitä suurempi on leikkausnopeus, sitä suurempi on leikkausvoima. Leikkausvoiman ja leikkausnopeuden välisen suhteen kuvaajaa kutsutaan valumiskäyräksi eli flow curve. Esimerkiksi vedelle ja kaasuille tämä kuvaaja on suora. Niiden käyttäytymistä kutsutaan newtoniseksi. Kun jaetaan leikkausvoima leikkausnopeudella, saadaan dynaaminen viskositeetti η :

$$\eta = \tau/\gamma = \left[Pa / 1/s \right] = Pa * s \quad (3)$$

Mitä alhaisempi on aineen viskositeetti, sitä helpommin se valuu. Newtonisilla juoksevilla aineilla viskositeetti on vakio tietyssä lämpötilassa. Maaleilla lämpötilan nousu laskee viskositeettia.

On aineita, joilla valumiskäyrä ei ole lineaarinen vaan on riippuvainen leikkausnopeudesta. Tällaisia aineita kutsutaan ei-newtoniseksi. Useimmiten näiden aineiden viskositeetti laskee, kun leikkausnopeus kasvaa, esimerkiksi ketsupin ravistaminen ulos purkista tai hammastahnan puristaminen ulos tuubista.

Valumiskäyrät osoittavat aineiden käyttäytymistä pitkäaikaisen rasituksen alla. Valumiskäyriä voidaan mitata reometrillä. Tämä soveltuu hyvin ei-newtoniselle aineelle. Newtonisille aineille riittää yleensä yhden pisteen mittaus, jonka voi tehdä viskometrillä.

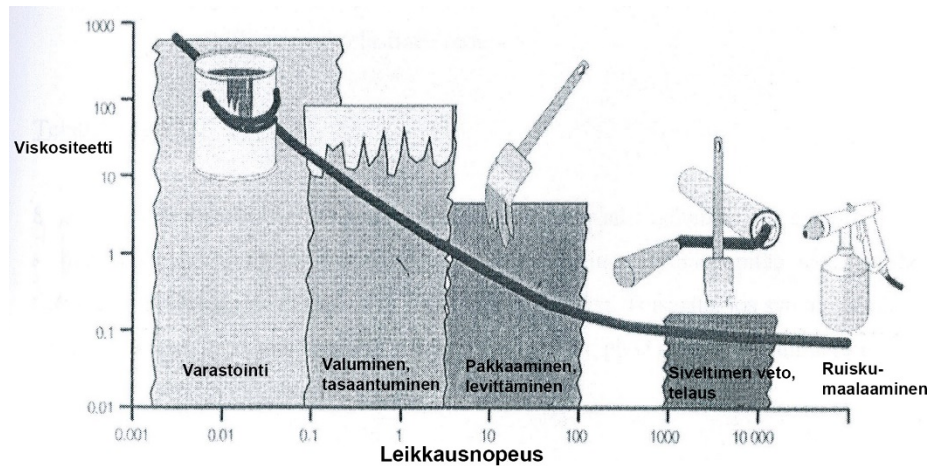
3.2 Mittausmenetelmät ja -laitteet

Reologisia mittausmenetelmiä on erilaisia, niin sanottuja perinteisiä viskositeettimittauksia eli yhden pisteen menetelmiä ja reometrisiä mittauksia eli usean pisteen menetelmiä. Yhden pisteen menetelmänä voidaan käyttää esimerkiksi Krebs-Stormer- tai Brookfield-viskometriä, ja usean pisteen menetelmänä reometriä, joka antaa kuvaajan halutulta leikkausnopeusalueelta. Reometri mittaa aineen viskoelastisia ominaisuuksia.

3.3 Viskositeetti

Nesteen viskositeetti tarkoittaa sen kykyä vastustaa muodonmuutosta, johon liittyy aineen virtausta. Mitä korkeampi viskositeetti on, sitä paksummalta ja vähemmän juoksevalta maali tuntuu (kuva 2). Viskositeetti pääsääntöisesti määrittää maalin levitysominaisuudet.

Viskositeettia voidaan ajatella myös aineen sisäisenä kitkana, joka ilmenee vastuksena ulkoiselle voimalle.



Kuva 2. Viskositeetti maalin elinkaaren eri vaiheissa. [4, s. 32]

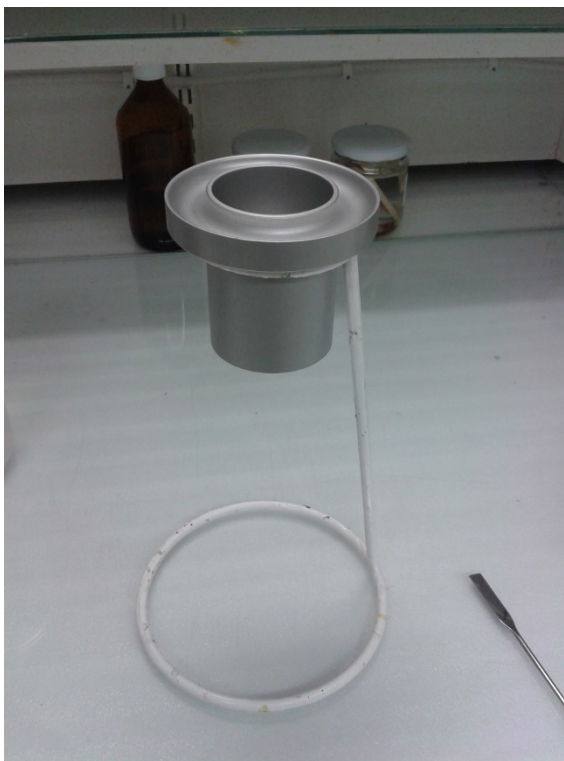
Viskositeettia voidaan mitata useilla menetelmillä. Nämä antavat tietoa maalin viskositeetista hieman erilaisissa olosuhteissa ja eri asteikoilla.

Brookfield – viskometrillä (kuva 3) mitataan cone-and-plate viskositeettiä. Mittari mittaa viskositeettiä käyttäen suurta leikkausnopeutta, joka voi olla laitteesta riippuen 3000 - 10000 1/s. Cone-and-plate-laitteella saaduista arvoista voidaan päätellä miltä maali tuntuu levitettäessä telalla tai siveltimellä. Laitteessa on lämmitetty aluslevy ja sen yläpuolella pyörivä loiva kartio. Laite ilmoittaa viskositeetin P (poisi) -yksikköinä. Lukemat voidaan muuttaa SI-järjestelmään seuraavalla muutoksella: 1 P = 100 cP = 0,1 Pas = 100 mPas [4, s. 37].



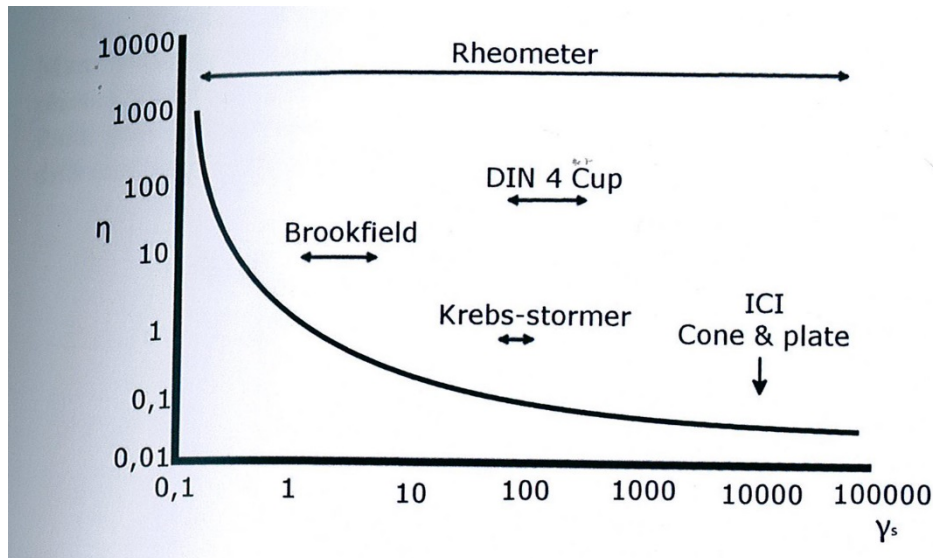
Kuva 3. Brookfield CAP 2000 Viskometri

Viskositeetin käytännönmittauksissa on yleisesti käytössä DIN mittaustapa (kuva 4). Siinä mittaus perustuu tuotteen juoksevuuteen pienen reiän läpi. Viskositeetilla ilmoitetaan sekunteina se aika, joka maalilta kuluu, kun se valuu kupin reiän läpi. Kuvassa on DIN4-kuppi, jolla mittaus suoritetaan 1 dl suuruisella kupilla, jonka pohjassa on 4 mm halkaisijaltaan oleva reikä. Käytössä voi olla myös suuremmalla reiällä varustettuja mittauskuppeja esimerkiksi DIN6 ai DIN8 [7]. Lämpötila vaikuttaa DIN-kuppimittaukseen erityisen paljon. Standardinmukaisessa mittauksessa lämpötilan tulisi olla $23 \pm 0,5$ °C.



Kuva 4. DIN4- kuppi

Usein samasta näytteestä mitataan useita eri viskositeetteja ja näiden tulosten suhteuttaminen toisiinsa antaa kokonaiskuvan maalin ominaisuuksista sen eri käyttövaiheissa. Kuvassa 5 on suuntaa-antava vertailu siitä, miten yksittäisiä viskositeettiarvoja voidaan suhteuttaa reometrin mittaustulokseen.



Kuva 5. Suuntaa-antava vertailu eri viskositeettien mittaustavoista suhteessa reometrimittaukseen [8, s. 21]

3.4 Reometri

Reometrit ovat laitteita, jotka mittaavat vastusta, joka muodostuu, kun maalia liikutetaan, toisin sanoen sen muotoa muutetaan. Reometrisiä mittauksia sanotaan kahden tai useamman pisteen mittauksiksi, koska ne mittaavat valitulta leikkausnopeusalueelta monia pisteitä ja antavat tuloksena kuvaajan. Reometrejä on periaatteessa toiminnaltaan kahdenlaisia:

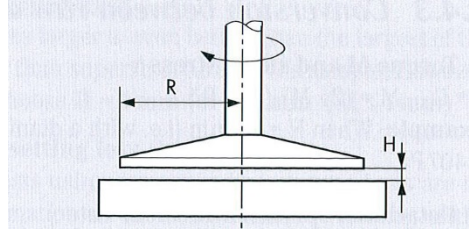
- Laitteet, joissa on kontrolloitu jännityksen syöttö ja tulokseksi saadaan leikkausnopeus. Näitä sanotaan kontrolloiduiksi jännitys- tai CSS-reometreiksi (engl. Controlled Shear Stress)
- Laitteet, joissa on kontrolloitu leikkausnopeuden säätö ja tulokseksi saadaan leikkausjännitys. Näitä sanotaan kontrolloiduiksi nopeus- tai CSR-reometreiksi (engl. Controlled Shear Rate)

Nämä ominaisuudet voivat olla samassa laitteessa, mutta eivät yhtäaikaisessa käytössä.

Reometreillä voidaan mitata erilaisia leikkausvoiman aiheuttamia virtauksia. Mittaustapoina ovat

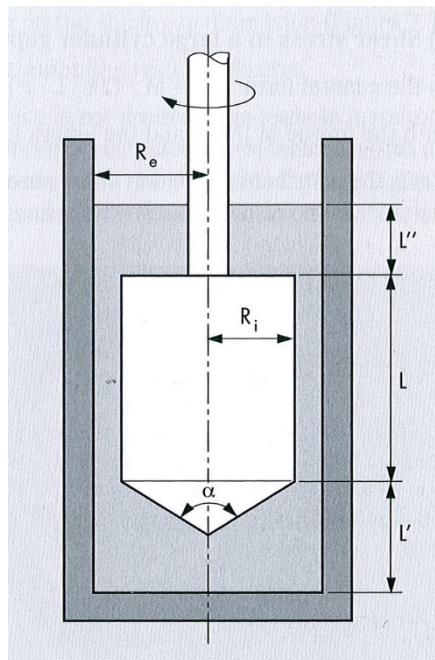
- Parallel plates (kuva 6): kahden yhdensuuntaisen tason välinen virtaus, jossa toinen taso liikkuu ja toinen on paikallaan. Tämä aiheuttaa tasojen laminaarisen

virtauksen. Tasojen välissä on pieni väli, johon maali laitetaan. Tämän mittaus-tavan vahvuutena on isommat näytepartikkelit. Heikkoutena on näytteen epäta-sainen kuormittuminen. Keskellä levyä oleva osa näytettä ei saa samanlaista leikkausvoimaa kuin levyn laidalla. [9]



Kuva 6. Parallel plates (PP) - mittaustekniikka [6, s. 185].

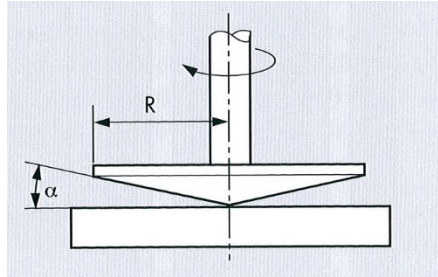
- Concentric cylinders (kuva 7): kahden samankeskisen sylinterin välissä olevan rengasmaisen välin virtaus. Toinen sylinteri on paikallaan, toinen pyörii. Hyviä puolia CC-mittauksessa on se kattavampi otos näytteestä ja laajempi näyte-pinta-ala. Heikkouksia on suurempi näytemäärä ja näytteenvaihdon hankaluus. [9]



Kuva 7. Concentric cylinders (CC) - mittaustekniikka [6, s. 171].

- Cone and plate (kuva 8): kahden yhdensuuntaisen tason tai tason ja kartion vä-linen virtaus pyörivissä reometreissa. Toinen taso on paikallaan ja toinen liik-kuu. Tasojen välissä on pieni rako, johon mitattava maali laitetaan. Cone and

Plate-tekniikka on oikeastaan ainoa oikea tapa saada koko näytemäärälle samanlainen rasitus yhtäaikaaisesti. Keskellä levyä on näytettä ohuemmin kuin reunoilla, mutta leikkausnopeus on myös alhaisempi. Reunoilla näytettä on paksummin ja leikkausnopeutta on enemmän. Heikkoutena on, ettei tällä mittaustavalla voi tutkia kovinkaan isokokoisia partikkeleita sisältäviä näytteitä. [9]



Kuva 8. Cone and Plate (CP) -mittaustekniikka [6, s.180].

3.5 Tiksotropia

Tiksotrooppisuus liittyy viskositeettiin. Tiksotrooppisten aineiden viskositeetti alenee, kun niitä sekoitetaan ja palautuu hiljalleen takaisin alkuperäiseen arvoonsa, kun liike-energia vähenee tai loppuu. Tiksotrooppinen maali on helppo ruiskuttaa ja se tasaantuu hyvin eikä valu herkästi pystypinnoilla [7].

Tiksotropiaa voidaan mitata reometrillä kolmivaiheisella rotaatiotestillä. Ensimmäinen vaihe käsittää alhaisen leikkausnopeuden liikkeen, jonka tarkoitus on mallintaa ainetta lepotilassa. Tämä vaihe toimii testin referenssinä. Toisessa vaiheessa leikkausnopeus on korkea ja se kuvaa maalin ruiskutusta tai sekoitusta. Kolmas vaihe on taas alhaisen nopeuden vaihe, jonka aikana maali palaa takaisin alkuperäiseen eli ensimmäisen vaiheen viskositeettiin. Tämä palautumisaika kertoo, onko maalilla taipumusta valumiseen tai tasoittuuko maali huonosti levittämisen jälkeen. Mikäli palautumisaika on pitkä, maali saattaa valua ja mikäli aika taas on lyhyt, maali ei ehdi tasoittua ennen kuivumista ja pinta voi jäädä vääränlaiseksi. Nämä ominaisuudet haetaan maalityypin ja käyttötarkoituksen mukaan.

3.6 Reologian vaikutus maalin ominaisuuksiin

On tärkeää saada maalin reologiset ominaisuudet kohdalleen, koska ne vaikuttavat olennaisesti maalausominaisuuksiin. Maalilta haetaan hyvää tasaantumista, mutta se ei saa valua. Sen tulee olla helposti levitettävä halutulla menetelmällä. Paksuntajilla pyritään vaikuttamaan juuri näihin ominaisuuksiin. Paksuntajat vaikuttavat myös varastointikestävyyteen eli laskeutuvatko maalin pigmentit astian pohjaan ja erottuvatko maalin muut raaka-aineet varastoitaessa tai kuljetettaessa. Mikäli maali painuu pohjaan kovinkin tiukasti, sen sekoittaminen käyttöön otettaessa voi olla vaikeaa. Valuminen, tasaantuminen ja pohjaan painuminen kaikki tapahtuvat matalilla leikkausnopeuksilla, noin 0,001 ja 1 1/s välillä. Maalin valmistaminen ja levittäminen taas tapahtuu huomattavasti korkeammilla leikkausnopeuksilla, 10 ja 10000 1/s välillä. [4, s. 32]

3.6.1 Varastointiominaisuudet

Erilaiset paksuntajat vaikuttavat erilaisiin ominaisuuksiin. Yksi paksuntaja voi estää maalin painumisen pohjaan ja toinen tekee maalista juuri sopivaa telamaalaukseen. Varastointikestävyydellä tarkoitetaan maalin säilymistä maalauskelpoisena varastoitaessa. Useimmilla liuotinhenteisillä teollisuusmaaleilla on 3 - 5 vuoden varastointiaika.

3.6.2 Ruiskutettavuus

Teollisuusmaaleja levitetään usein korkeapaineruiskuilla. Silloin maalin on oltava sopivan ohutta tullakseen ruiskusta ulos tasaisesti ja sen tulee olla peittävä jo ohuenakin kalvona. Maalin tulee tasaantua hyvin eikä ruiskutuksesta saa jäädä kuvioita maalin pintaan. Näihin seikkoihin paksuntajat vaikuttavat. Tässä työssä ei tutkittu maalin jättämää kuivaa kalvoa tai sen muodostumista, vaan kuinka paksuna kalvona maali valuu.

3.7 Paksuntajat ja viskositeetti

Paksuntajat ovat ryhmä maalien apuaineita, joita käytetään muokkaamaan maalin reologisia ominaisuuksia, kuten maalin levittämistä, tasaantumista, valumista ja ulkonäköä. Paksuntajat estävät myös pigmenttien kasaantumista pohjalle ja sideaineen erottumista

maalista ja parantavat näin maalin varastoitavuutta. Eri paksuntajia käytetään vaikuttamaan maalin viskositeetteihin eri leikkausnopeusalueilla. Eli maalissa voi olla useita paksuntajia samanaikaisesti. Paksuntajat toimivat useilla eri mekanismeilla.

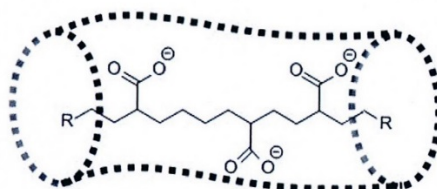
Paksuntajat luokitellaan yleensä:

- savi - tai silikaattipohjaiset paksuntajat
- geeliä muodostavat epäorgaaniset paksuntajat
- selluloosajohdannaiset paksuntajat
- polyakrylaattipaksuntajat
- polyuretaanipaksuntajat.

Näiden lisäksi on muitakin pienempiä paksuntajaryhmiä.

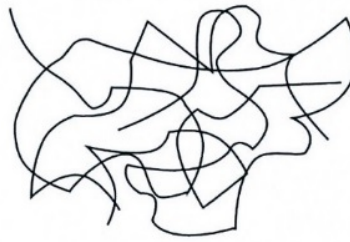
Toimintamekanismeina paksuntajilla on muun muassa turpoaminen, molekyyliketjujen verkottaminen, partikkeleiden sitominen toisiinsa ja mekaaninen paksuntaminen. Sekä vesi- että liuotinmaaleissa käytetään samoilla mekanismeilla toimivia paksuntajia.

Turpoavaa paksuntajaa (kuva 9) käytetään lähinnä vesiohenteisissa maaleissa. Sen toiminta perustuu kykyyn sitoutua ympärillä olevaan veteen ja tällä tavalla vähentää ohentavan veden määrää. Maalissa olevilla muilla partikkeleilla on vähemmän tilaa liikkua ja maali paksunee.



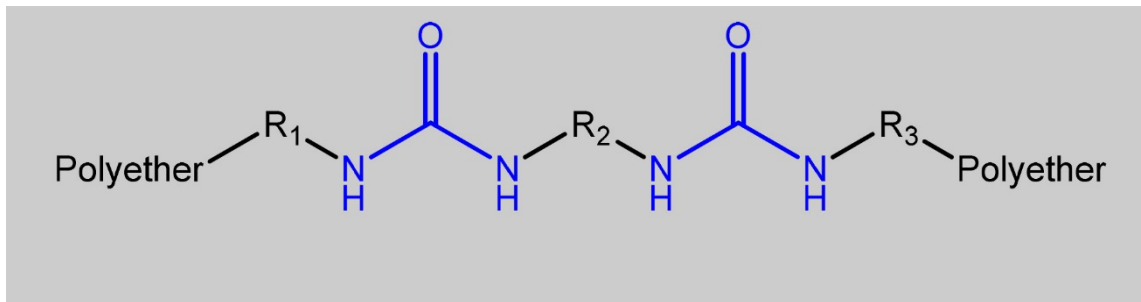
Kuva 9. Turpoava paksuntaja tarvitsee tilaa ympärilleen [8, s. 26].

Verkottamisessa paksuntajan partikkelit sitoutuvat toisiinsa muodostaen geelin (kuva 10). Mitä enemmän paksuntajat geelittyvät, sitä vähemmän muilla partikkeleilla on tilaa liikkua.



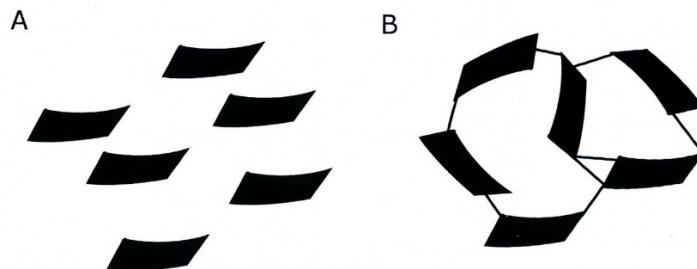
Kuva 10. Verkottuva paksuntaja muodostaa partikkelitakkuja [8, s. 26]

Paksuntajat voivat sitoa partikkeleita toisiinsa esimerkiksi vetysidosten avulla. Vetysidokset ovat yhden molekyylin vetyatomien ja toisen molekyylin jonkin muun atomin keskinäisiin sähköisiin vetovoimiin perustuvia sidoksia. Näitä paksuntajia kutsutaan myös assosiatiivisiksi paksuntajiksi (kuva 11).



Kuva 11. Esimerkki assosiatiivisen paksuntajan molekyylikaavasta [10]

Mekaaninen paksuntaminen perustuu paksuntajan omien partikkeleiden suuntautumiseen ja fyysiseen verkottumiseen. Kuvassa 12 on esimerkki lastumaisesta paksuntajasta.



Kuva 12. Mekaaninen paksuntaja a) liikerasituksessa b) lepotilassa [8, s. 28]

4 Kokeellinen osuus

4.1 Yleistä

Työ tehtiin Teknos Oy:n tutkimus- ja tuotekehityslaboratoriossa.

Työssä oli tarkoitus tutkia jälkipaksuntajien vaikutusta viskositeettiin ja reologiaan kahdessa liuotinpohjaisessa maalissa. Paksuuntumista tutkittiin reometrillä ja Krebs-stormer-viskometrillä. Lisäksi jokaiselle koe-erälle tehtiin heti testin alkaessa valumistesti. Maaleiksi valittiin kaksi eri kiiltoasteista, liuotinpohjaista alkydimaalia. Maaleja ei valmistettu laboratoriossa vaan etsittiin valmiita tehdaseriä, joihin ei käytetty maalintekovaiheessa jälkipaksunnosta. Näin ollen lähtötilanne saatiin mahdollisimman käytännönläheiseksi ja tasa-arvoiseksi. Tuotannon tavoite on valmistaa maali suoraan jo oikeaan viskositeettiin ilman jälkipaksuntajien käyttöä. Paksuntajat voivat aiheuttaa maalille arvaamattomia paksuuntumisia myöhemmin, kun maali on varastossa ja myyntitiskeillä. Paksuntajiksi valittiin kolme samankaltaista, eri liuottimessa olevaa paksuntajaa. Ensimmäistä paksuntajaa ei enää käytetä, mutta koska se on ollut kauan mukana tuotannossa, päätettiin se sisällyttää koesarjaan mukaan. Toinen paksuntaja on nyt aktiivisessa käytössä ja kolmas on uusi saman sarjan paksuntaja. Paksuntajan valmistaja joutuu muokkaamaan tuotteidensa koostumusta REACH-säännösten mukaiseksi ja tämä vaikuttaa myös maalien valmistukseen. Tämä koesarja tehtiin vaikutusten tutkimiseksi ja muutosten ennakoimiseksi.

4.2 Työssä käytetyt laitteet

Työssä käytettiin maalilaboratorion peruslaitteita (kuva 13). Punnitukseen käytettiin perusmallista yläkuppivaakaa Mettler PJ300. Sekoittamisessa käytössä oli CAT R100C, jonka kierroslaajuus on 0-1800 rpm ja teho 300W. Sekoittajassa on myös ajastintoiminto. Reologiset mittaukset suoritettiin Anton Paarin Physica MCR 301 reometrillä, jossa oli kuppigeometria eli mittauskara ja kuppi. Viskometrinä työssä oli Braive Instrumentsin Krebs Units Viscometer. Osaa laitteista ei kalibroida säännöllisesti, kuten esimerkiksi laboratoriosekoittajaa. Yläkuppivaaka ja Krebs-Stormer-viskometri kalibroidaan kerran vuodessa. Reometrille tehdään säännöllinen huolto kerran vuodessa. Kaikkien säännöllisesti tarkistettavien laitteiden kalibroinnit olivat voimassa työn aikana.



Kuva 13. Työssä käytetyt laitteet

4.3 Työssä käytetyt kemikaalit

Tässä työssä käytettiin kahta maalia ja kolmea paksuntajaa. Maalierät valittiin normaaleista tuotantoeristä tutkimalla erien tarkkoja valmistusreseptejä. Tavoitteena oli löytää sellaiset maalit, joihin ei ollut tarvetta käyttää jälkipaksuntamista. Paksuntajat valittiin niiden käytön yleisyyden mukaan.

4.3.1 Koemaalit

Tähän työhön käytettiin kahta teollisuudelle suunnattua, keskenään samankaltaista maalia.

Maalit ovat ksyleeniohenteisia, nopeasti kuivuvia yksikerrosalkydimaaleja teräspinoille. Maalien kuiva-ainepitoisuus on 45 ± 2 tilavuus - %. Kumpikin maali on puolikiiltävä. Maali 1 on kiiltoasteeltaan noin 30 ja maali 2 noin 60. Maali 1 on päällemaalattavissa ilman

rajoitteita ja maali 2 on rajoitettu ajalla 8h - 3d eli maalia ei suositella päällemaalattavaksi tänä aikana.

Molemmat maalit perustuvat niin sanottuihin lyhytöljyisiin alkydisideaineisiin, mutta ovat sen verran erilaisia modifioituja, että päätettiin ottaa testeihin mukaan [11]. Maalien tyyppilliset käyttökohteet ovat erilaisia ulkokäytössä olevia teräsrakenteita kuten rakennusten runkopalkit tai siirtolavat (kuva 14).



Kuva 14. Esimerkki työssä käytettyjen maalien käyttökohteesta

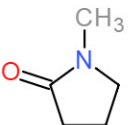
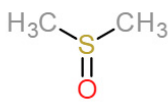
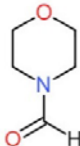
4.3.2 Paksuntajat

Tässä työssä käytettiin uretaanipaksuntajia.

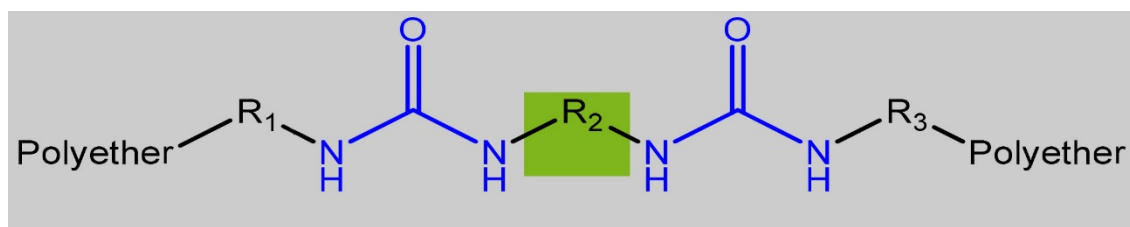
Ureetaanipaksuntajan molekyylissä on tyypillisesti hydrofiilinen ja hydrofobinen pää. Ne ovat siis assosiatiivisia paksuntajia. Niitä käytettäessä on kiinnitettävä huomiota erityisesti liuottimiin, sillä niillä voi olla suuri vaikutus maalin lopulliseen reologiaan.

Työssä käytetyt paksuntajat ovat samankaltaisia keskenään. Niiden aktiivinen aine on sama muokattu ureapohjainen yhdiste. Erona paksuntajilla on liuotin, mihin aktiivinen aine on liuotettu. Näitä eroja on kuvattu taulukossa 1.

Taulukko 1. Paksuntajien liuottimien tietoja. [12]

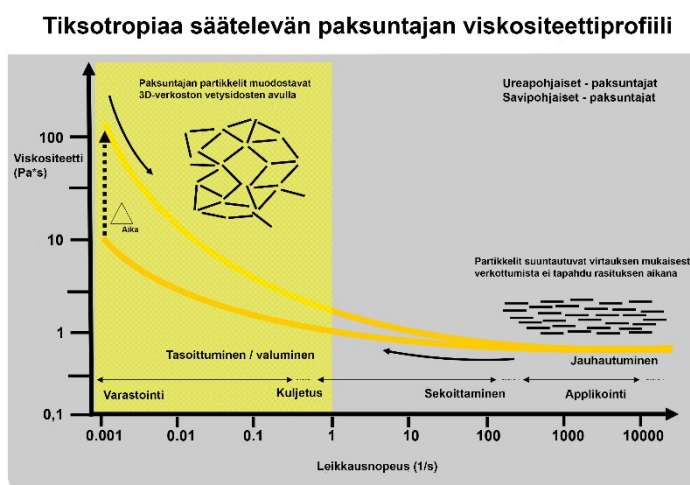
	Nimi	Kemiallinen kaava	Moolimassa	Molekyylikaava
Paksuntaja A	1-metyyli-2-pyrrolidoni	C_5H_9NO	99,132 g/mol	
Paksuntaja B	Dimetyylisulfoksidi	C_2H_6SO	78,133 g/mol	
Paksuntaja C	4-morfoliinikarbaldehydi	$C_5H_9NO_2$	115,13 g/mol	

Työssä käytetyt paksuntajat ovat sopivia kaikilla liuotinmaalien polaarisuusasteilla. Parhaimmillaan ne ovat keskipolaarisissa yhdistelmissä (kuva 15). Paksuntaja lisää varastointikestävyyttä ja estää maalin painumista pohjalle. Se vähentää maalin valumisominaisuuksia ja lisää maalin leikkausohenemisominaisuuksia eli se laskee maalin viskositeettia liikuttaessa. Tämä parantaa maalin käyttömukavuutta. Paksuntaja helpottaa maalin tarttumista maalattavaan pintaan. Se myös tekee maalista helposti ruiskutettavaa [10].



Kuva 15. Paksuntajan vaikuttavan aineen molekyylikaava. Siniset kohdat ovat urea-ryhmiä, R_2 (vihreä)-ryhmä on jokin keskipoolinen yhdiste [10].

Paksuntajan kemiallinen toiminta perustuu sen kykyyn muodostaa liikkumattomassa tilassa kolmiulotteisia verkostoja vetysiltojen avulla. Tämä tapahtuu melko nopeasti liikkeen lakattua, joten pigmenttien ja muiden kiinteiden raaka-aineiden painuminen pohjalle hidastuu tai jopa estyy. Vetysidokset ovat heikkoja sidoksia, jotka antavat periksi liikkeen alla. Kun maaliin kohdistuu liike-energiaa, paksuntajan molekyylit asettuvat pitkittäin liikkeen suuntaisesti. Näin ollen maalin viskositeetti laskee. Kuvassa 16 on paksuntajan viskositeettiprofiili erilaisissa leikkausnopeuksissa.



Kuva 16. Työssä käytettyjen paksuntajien viskositeettiprofiili [10]

4.4 Koeasetelma

Paksuntajia testattiin kahdella pitoisuudella: 0,4 paino - % ja 0,8 paino - %. Näiden lisäksi tehtiin myös näytteet ilman mitään paksuntajaa.

Mittausajankohdat olivat 0 h, 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 14 d, 1 m, 2 m ja 3 m. Tässä työssä keskityttiin mittaustuloksiin 0h – 1m.

Ensin maaleja purkitettiin tarkasti 1000,0 g:n annoksiin. Sen jälkeen maalipurkit tasapainotettiin vakiohuoneolosuhteissa kaksi viikkoa.

Jokainen paksuntaja ja jokainen pitoisuus saivat oman purkin. Maaleja sekoitettiin laboratoriosekoittimessa ja niihin lisättiin paksuntajaa sekoituksen ollessa käynnissä. Lisäyksen jälkeen sekoitusta jatkettiin 10 minuutin ajan 500 kierroksen nopeudella.

Tämän jälkeen maaleista tehtiin heti valumiskoe ja ensimmäiset mittaukset reometrillä ja viskosimetrillä.

4.5 Reometrin asetukset

Reometrillä suoritettiin kahdentyyppisiä ajoja. Ensimmäisessä mittauksessa haluttiin selvittää leikkausvoimaa ja viskositeettia. Mittaukset mitattiin käänteisenä, joka tarkoittaa karan liikkeen hidastumista nopeasta alaspäin. Näin saadaan mittausten hajonta mahdollisimman pieneksi, koska maalin rakenne jouduttiin rikkomaan sekoittamalla maalia ennen mittausta. Maalista erottuu ajan kuluessa jonkin verran liuotinta pinnalle ja tämä tietysti vaikuttaa maalin viskositeettiin. Erottunut liuotin täytyy siis sekoittaa takaisin maaliin. Sekoittaminen tehtiin käsin hämmentäen spaattelilla noin minuutin ajan niin hellästi ettei maaliin menisi ilmakuplia, jotka vaikuttaisivat mittaukseen.

Toinen ajotyyppi, jota reometrillä mitattiin, oli tiksotropian palautumisen määrittäminen. Testiajossa oli ensin 100 sekunnin lepovaihe (pre shear interval), jolloin maalimassa lepää ja vakioituu. Kara pyöri hyvin hitaasti. Sen jälkeen tuli nopea leikkausvaihe (high shear interval), jolloin kara pyörähti nopeasti sekunnin aikana akselinsa ympäri aiheuttaen maaliin liikerasetusta. Tämä vaihe kuvaa esimerkiksi maalin ruiskutusta. Kolmannessa vaiheessa (shear interval) kara pyöri hitaasti vakionopeudella antaen maalin palautua mahdollisimman lähelle alkuperäistä viskositeettia. Tällä vaiheella mallinnetaan maalin tasoittumista ja valumismahdollisuutta.

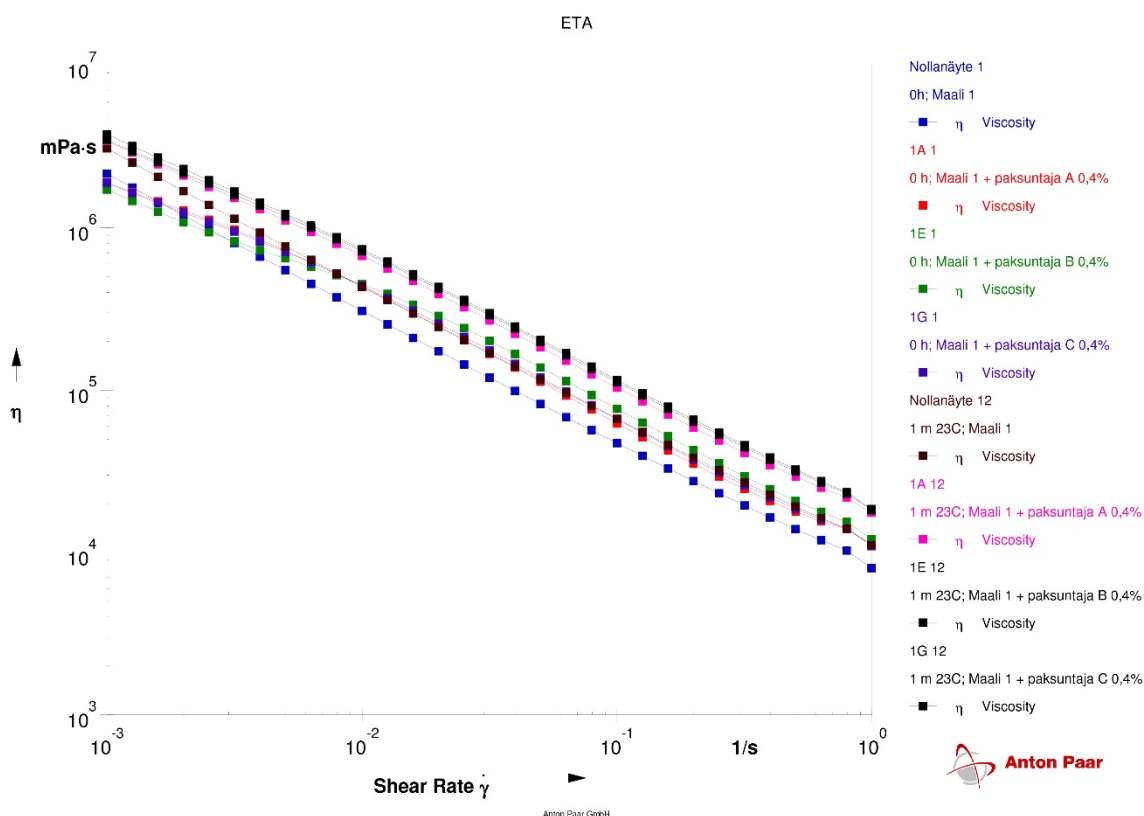
Mittauksessa käytettiin kuppigeometriaa eli concentric cylinders -mittaustapaa. Siinä saadaan liuottimen haihtumisen vaikutukset mahdollisimman vähäiseksi suuren näytemäärän avulla. Näytettä meni yhteen mittaukseen noin 20 ml. Suurempi näytemäärä antaa myös paremman otoksen maalierästä.

5 Tulokset ja päätelmät

5.1 Dynaaminen viskositeetti

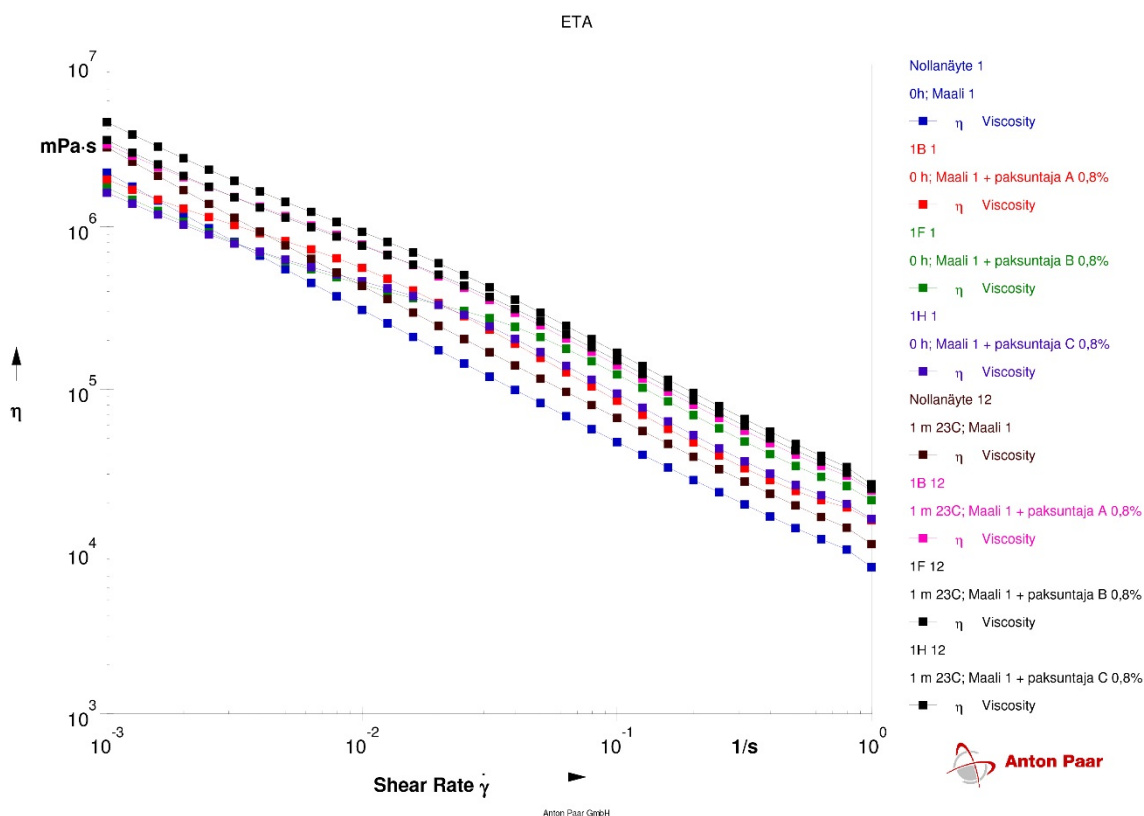
Maali 1:n näytteissä, joihin lisättiin 0,4 paino-% paksuntajia, paksuntaja B on 0,01 - 0,001 1/s leikkausvoimalla muiden paksuntajien välimaastossa. Isommilla leikkausvoimilla, 1,0

- 0,01 1/s, se paksuntaa voimakkaimmin. Tämä sama järjestys on huomattavissa ajasta riippumatta lähes jokaisessa mittauksessa. Kuvaajat leikkaavat noin 0,01 1/s kohdalla. Selkeitä eroja paksuntajien kuvaajissa on ajanjaksolla 0h - 1d. Kolmen päivän mittauksessa kuvaajat suoristuvat ja reometrikäyttäytyminen on lineaarisempaa. Yhden viikon, kahden viikon ja kuukauden kohdalla tehdyissä mittauksissa paksuntajien rauhattomuus on tasaantunut ja näytteissä ei ole paljoakaan eroa. Kuvassa 17 nähdään maali 1:n 0,4 paino-%:n näytteiden viskositeetikuvaajat testin alussa ja kuukauden kohdalla. Kuvaajat ovat loppuvaiheessa samanmuotoisia ja lähes päällekkäin. (liite 1)



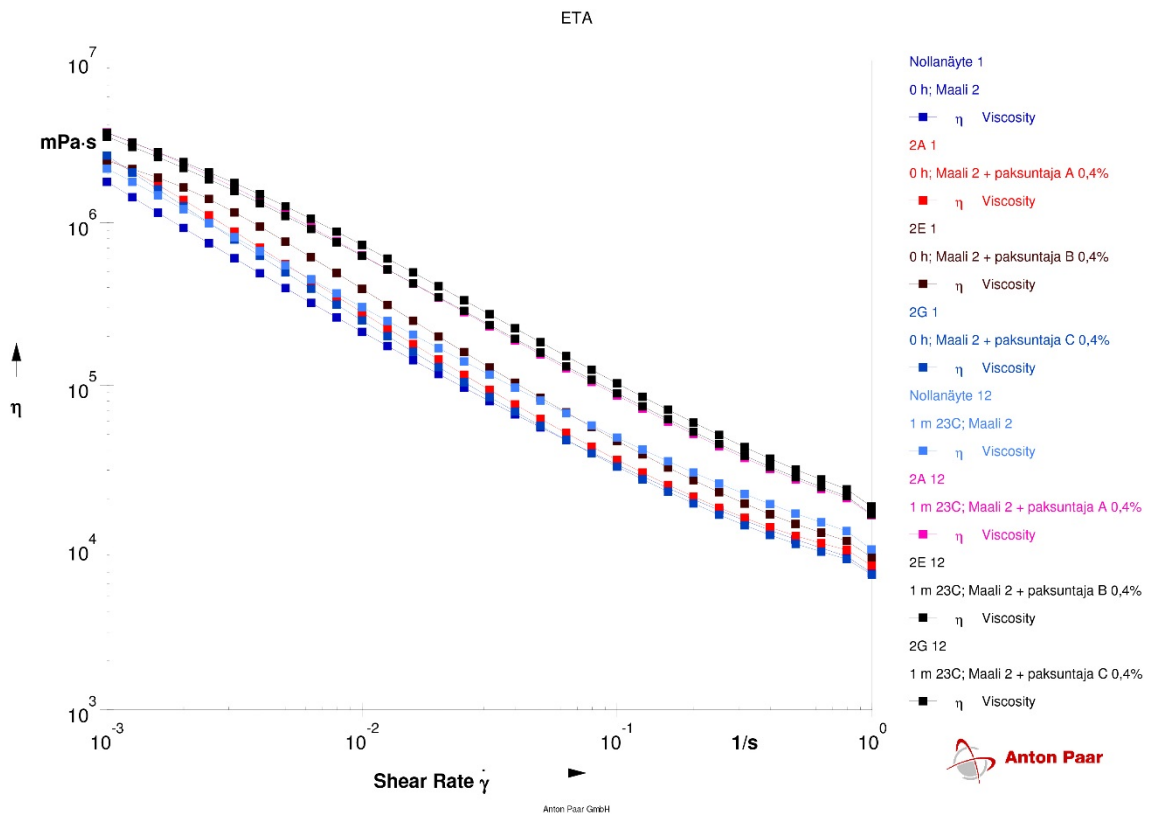
Kuva 17. Maali 1:n 0,4 paino-%:n näytteiden kuvaajat hetkillä 0h ja 1m.

Näytteissä, joihin lisättiin 0,8 paino-% paksuntajia, sama ilmiö toistuu. Kuvaajien leikkauskohta on vain hieman suuremmilla leikkausnopeuksilla. Ajan kuluessa leikkauspiste siirtyy lähemmäs 0,1 1/s. Testin alussa näytteen reologia on levotonta ja kuvaajat ovat melko epälineaarisia. Kolmannen päivän mittaustuloksissa koe-erät ovat jo lähes samanlaisia. Kuvaajat suoristuvat ja ero tasaantuvat. Kuukauden kohdalla kuvaajat ovat lähes päällekkäin (liite 2). Kuvassa 18 on maali 1:n 0,8 paino-%:n kuvaajat testin alussa ja yhden kuukauden kohdalla.



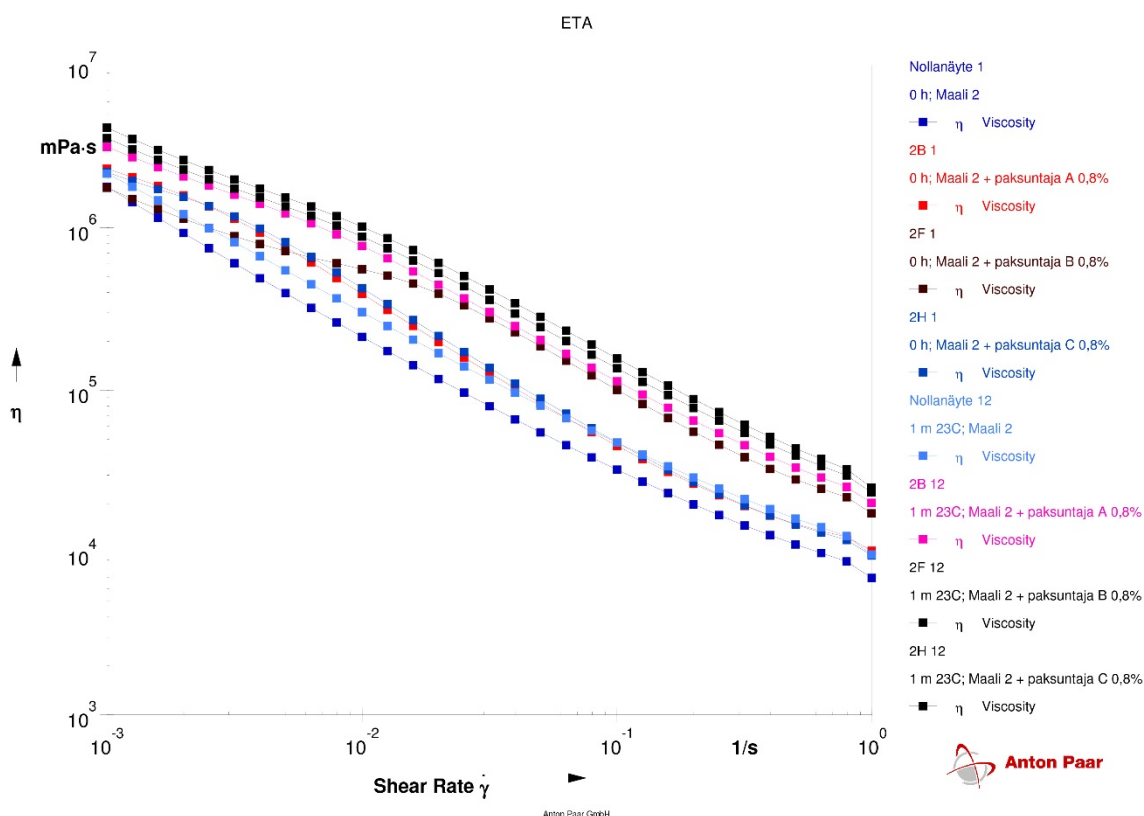
Kuva 18. Maali 1:n 0,8 paino-%:n näytteen kuvaajat hetkillä 0h ja 1m

Maali 2:n 0,4 paino-% näytteissä reologiakäyttäytyminen on hieman levottomampaa kuin maalissa 1 (kuva 19). Tämä voi johtua siitä, että toisessa maalissa on enemmän täyteainetta ja sen vuoksi voi olla voimakkaammin vuorovaikutuksessa paksuntajien kanssa. Tulos on samankaltainen ensimmäisen maalin kanssa. Paksuntaja B erottuu muista jyrkemmällä kuvaajalla testin alkuvaiheessa. Kolmen päivän kohdalla kuvaajat saavuttavat saman muodon ja lähestyvät toisiaan ollen kuukauden kohdalla lähes samoissa arvoissa (liite 3).



Kuva 19. Maali 2:n 0,4 paino-%:n näytteiden viskositeettikuvaajat hetkillä 0h ja 1 m

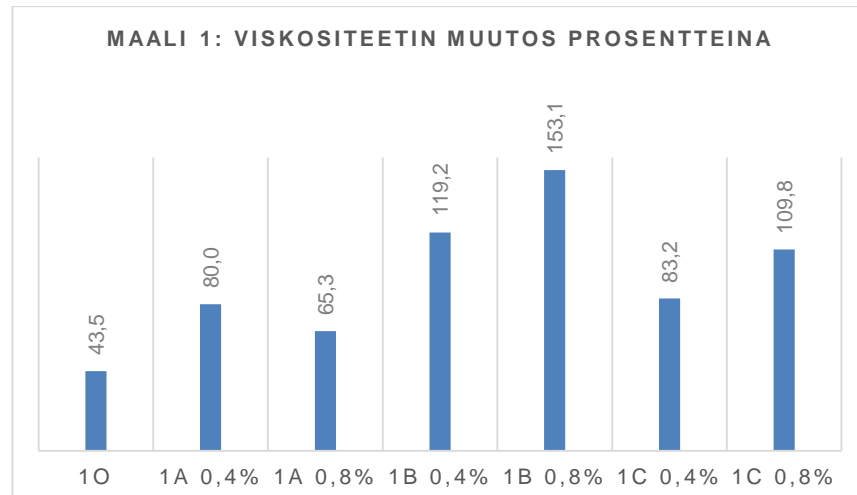
0,8 paino-% näytteissä aloitusvaiheen levottomuus on huomattava (kuva 20). Tämä voi johtua paksuntajan suuresta määrästä ja sen aktivoitumisen keskeneräisyydestä. Viikon kohdalla näytteet ovat jo rauhoittuneet ja saavuttaneet lähes saman muodon. Ihan päällekkäin kuvaajat eivät asetu vielä kuukauden kohdalla (liite 4).



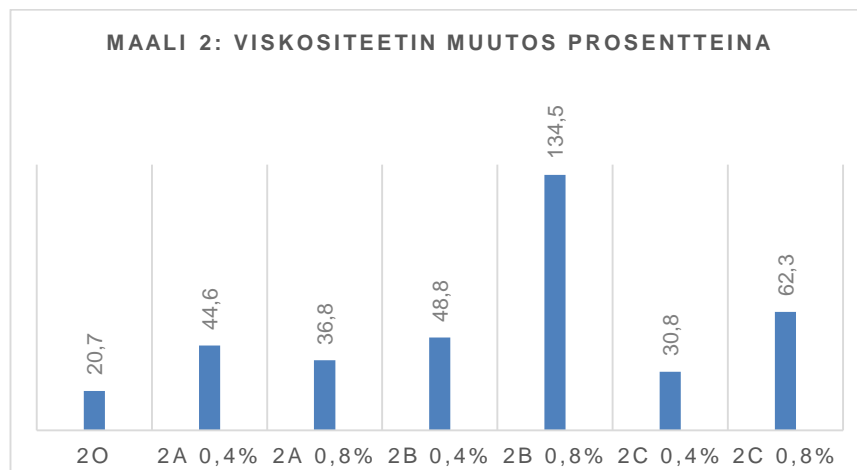
Kuva 20. Maali 2:n 0,8 paino-%:n näytteiden viskositeettikuvaajat hetkillä 0h ja 1 m

Tutkittaessa jokaisen näytteen muutosta ajan kuluessa nähdään maalin paksunemisen jatkuvan koko ajan mittauksen edetessä (liitteet 5 ja 6). Paksuneminen on noin 500 mPa·s luokkaa, joka on huomattava ja sen huomaa jo spaattelilla tunnusteltaessa. Suurempien pitoisuuksien näytteissä ensimmäisten mittausten levottomuus ja jyrkästi mutkittelevat kuvaajat eivät kerro kovin hyvin lopullista viskositeettia. Kahden viikon ja kuukauden mittauksissa kuvaajat ovat jo hyvin lähekkäin ja samanmuotoisia.

Kuvissa 21 ja 22 on kuvattu maalien viskositeettien muutokset prosentteina testiaikana. Kuvista näkyy hyvin paksuntaja B:n tehokkuus.



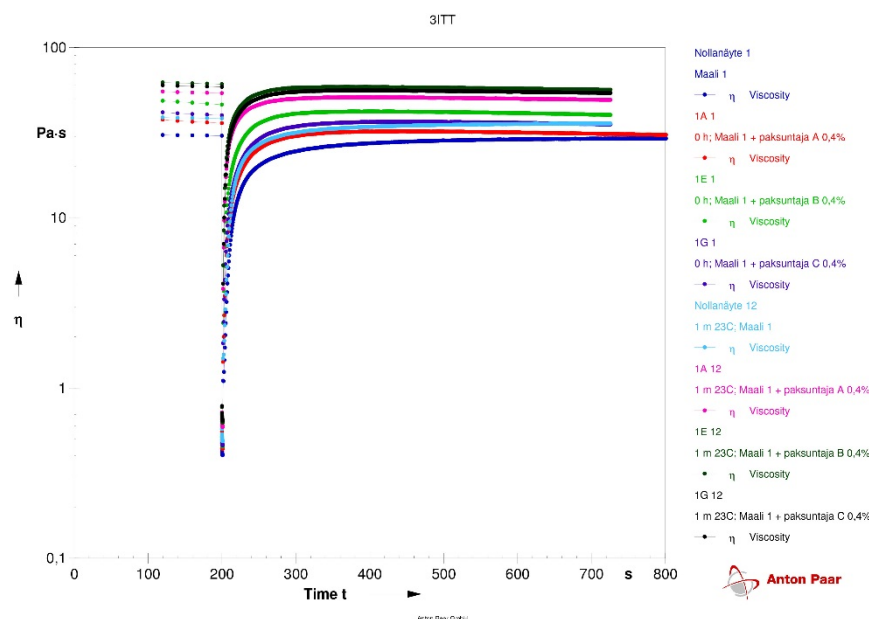
Kuva 21. Maali 1:n dynaamisen viskositeetin muutos prosentteina alhaisimmalla leikkausnopeudella



Kuva 22. Maali 2:n dynaamisen viskositeetin muutos prosentteina alhaisimmalla leikkausnopeudella

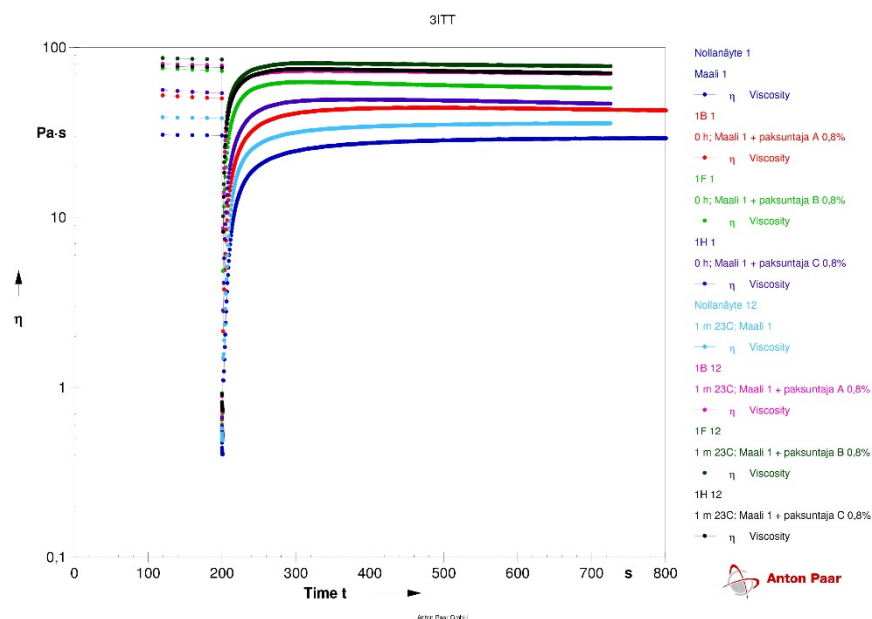
5.2 Tiksotropiamittaus

Reometrin tiksotropiamittauksella pyritään selvittämään maalin ruiskutettavuutta ja kuinka maali palautuu ja tasaantuu voimakkaan rasituksen jälkeen. Ensimmäisen maalin 0,4 paino-% sisältävissä näytteissä on nähtävissä samanlainen järjestys kuin viskositeettimittauksissa eli paksuntaja B toimii tehokkaimmin ja paksuntaja C seuraavaksi tehokkaimmin. Kaikki paksuntajat saavuttavat kuitenkin melkein saman tason saavuttaessa kuukauden mittauskohtaan (liite 7). Kuvassa 23 on maali 1:n 0,4 paino-%:n näytteiden tiksotropian kehitys testin alkaessa ja kuukauden kohdalla.



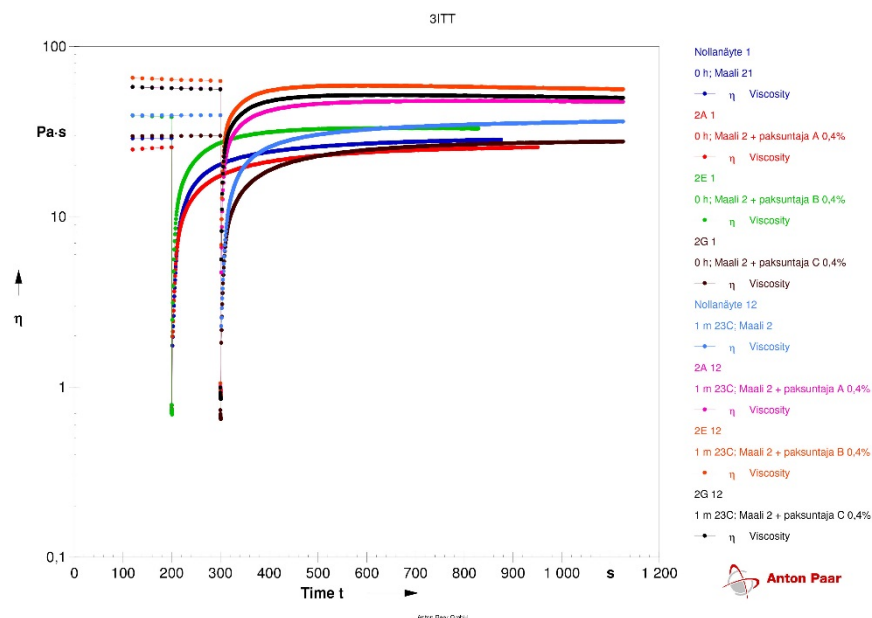
Kuva 23. Maali 1:n 0,4 paino-%:n tiksotropiakuvaajat testin alkaessa ja yhden kuukauden kohdalla

Korkeamman pitoisuuden näytteissä näkyy palautumisvaiheen voimakkaampi kulma (kuva 24). Paksuntaja B:llä on jopa pieni hyppäys 4 tunnin mittauksen kohdalla. Tämä hyppäys voi johtua maalimassan jälki - tai vastaliikkeestä, joka tulee kun massa liikkuu edelleen hieman vaikka karan liike onkin hidastunut tai pysähtynyt. Tämä kuvio on myös yhdistetty maaleihin, joissa ilmenee kuivan kalvon appelsiinipintaongelmaa. Silloin maali ei tasaannu riittävästi ruiskutuksen jälkeen ennen kuivumistaan. Kaikki kuvaajat ovat kuukauden kohdalla lähes samalla tasolla ja samanmuotoisia (liite 8). Kuvassa 28 on havainnollistettu 1 maalin 0,8 paino-%:n näytteiden tiksotropian muutosta testin aikana.



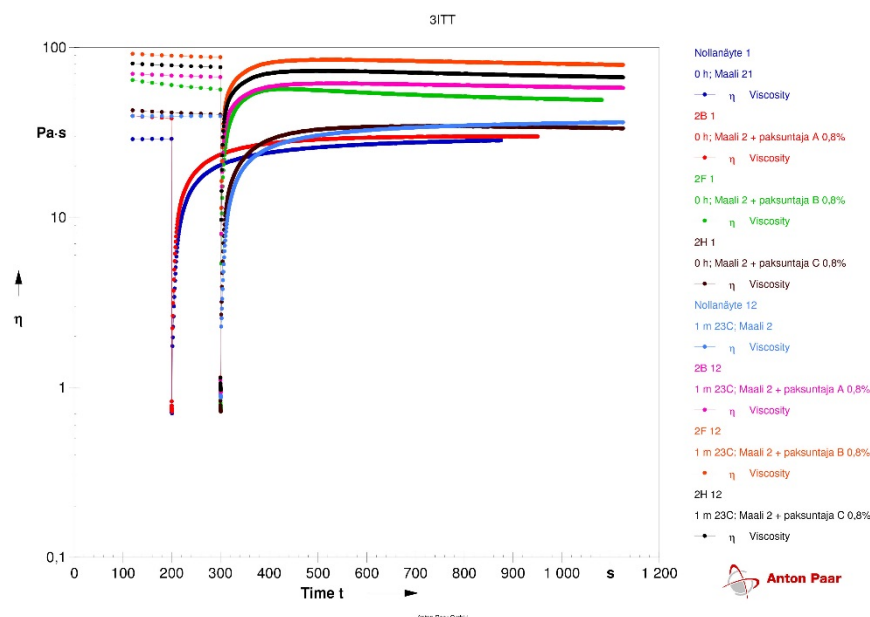
Kuva 24. Maali 1:n 0,8 paino-%:n tiksotropiakuvaajat testin alkaessa ja yhden kuukauden kohdalla

Maali 2:n 0,4 paino-% näytteissä eroja paksuntajien välillä on enemmän (kuva 25). Maali 2:n levottomuus näkyy myös tiksotropiamittauksissa. Vasta kuukauden kohdalla kuvaajat ovat samanlaisia ja lähes samalla tasolla. Paksuntajien järjestys on sama eli B on tehokkain, sen jälkeen C ja sitten A (liite 9).



Kuva 25. Maali 2:n 0,4 paino - %:n tiksotropiakuvaajat testin hetkillä 0h ja 1m.

0,8 paino-% näytteissä näkyy palautumishyppäys voimakkaasti (kuva 26). Tämä ilmiö tapahtuu voimakkaimmin paksuntaja B näytteessä neljän tunnin kohdalla. Näissäkin näytteissä on eroja enemmän kuin maalissa 1 (liite 10).



Kuva 26. Maali 2:n 0,8 paino-%:n tiksotropiakuvaajat testin alkaessa ja yhden kuukauden kohdalla

Tiksotropiakuvaajien (liitteet 11 ja 12) kehityksestä huomaa kuinka 200 s kohdalla tapahtuvassa nopeassa liikkeessä paksunnetut näytteet eivät käy niin alhaalla kuin testin alussa. Tämä kohta kuvaa ruiskumaalauksen aiheuttamaa rasitusta ja kuinka se muuttuu paksunninaineita käytettäessä. Maali ei saisi olla kovinkaan paksua ruiskumaalauksessa.

5.3 Muut testit

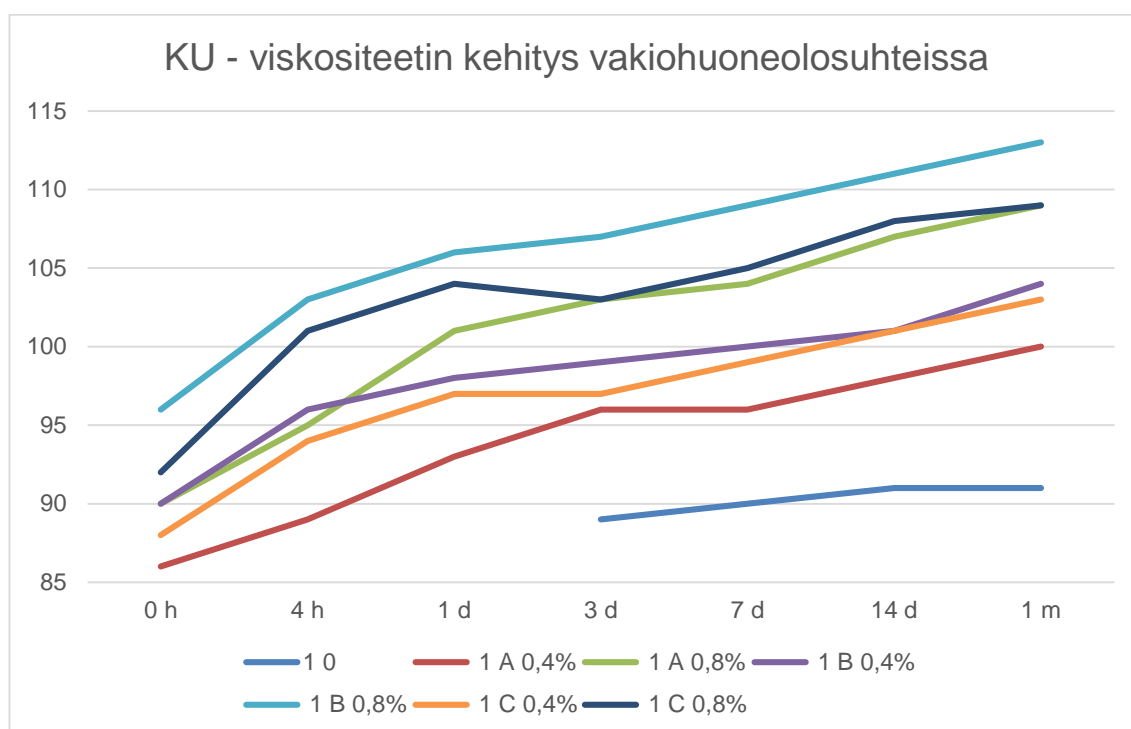
Tuotantovaiheessa ei ole mahdollista tutkia maalin viskositeettia reometrillä, koska se on hidas ja monimutkainen menetelmä. Nopeampia tapoja tehdä tuotannonaikainen laadunvalvonta on mitata Krebs-stormer -viskositeettia ja tehdä valumistesti.

5.3.1 Krebs - Stormer

Krebs Units -viskometri (kuva 13) on yksi vanhimmista tavoista mitata viskositeettia. Siinä on melatyyppinen roottori, jonka pyörimisnopeudeksi on säädetty 200 1/s. Viskositeetti saadaan KU-yksiköissä. Lämpötila vaikuttaa menetelmään voimakkaasti. Sen tulisi olla $23 \pm 1,0^\circ\text{C}$. Menetelmä perustuu standardiin ASTM D 562-55. Laite on toiminnaltaan varsin yksinkertainen. Laitteessa on kolme toiminnallista kytkintä: virtakytkin, yksikönvalitsin ja käyttövarsi. Yksikönvalitsin on Krebs Units -kohdassa. Toinen vaihto on

grammaohjelma. Käyttövarsi on ylhäällä, kun mittauksia ei suoriteta ja se lasketaan alas, kun halutaan mitata. Mittakara käynnistyy automaattisesti. Neste pinnan tulee olla karassa olevassa upotusmerkissä saakka [13]. KU-viskositeettia käytetään tuotannon laadunvalvonnassa yleisesti ja tässä työssä sitä käytettiin vertailuarvona maalin paksunemiseen ajan kuluessa. Maalierät mitattiin suoraan varastointipurkista.

Kuvassa 27 on kuvattu maalien paksuneminen ajan kuluessa. Kaikkien näytteiden KU-viskositeetit kasvoivat.

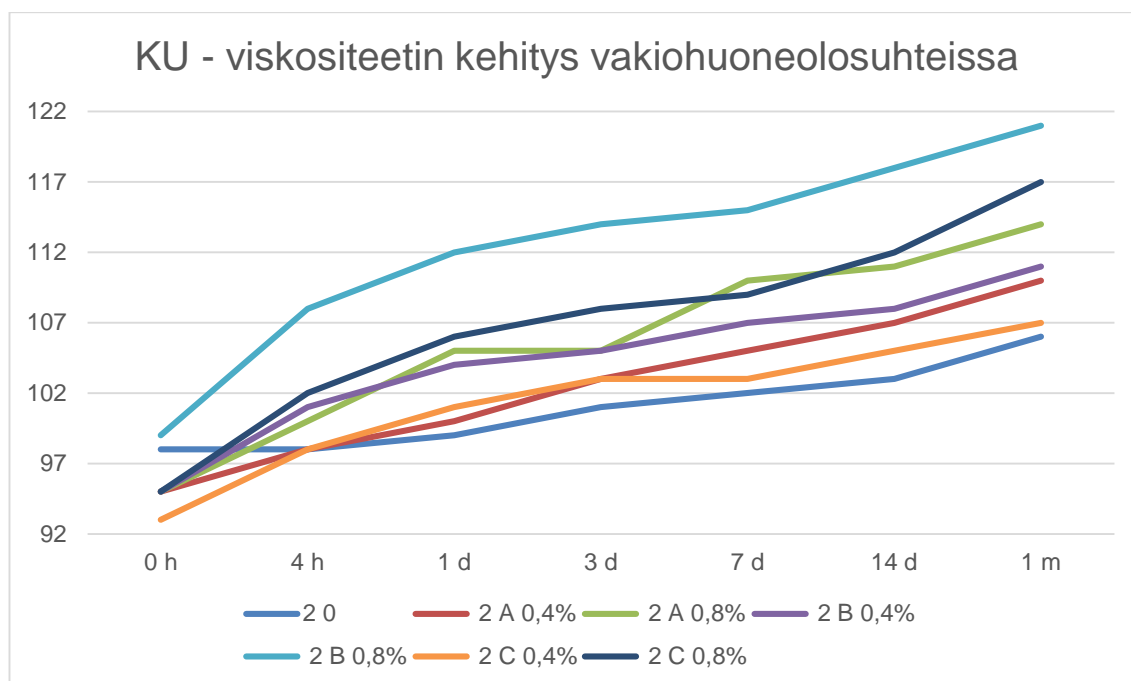


Kuva 27. Maali 1:n KU-viskositeetin kehitys eri näytteissä

Taulukko 2. Maali 1:n KU-viskositeetin muutos prosentteina

Näyte	Muutos%
1 0	7,1
1 A 0,4%	16,3
1 A 0,8%	21,1
1 B 0,4%	15,6
1 B 0,8%	17,7
1 C 0,4%	17,0
1 C 0,8%	18,5

Maali 2:n viskositeetin nousu on hieman lineaarisempaa kuin maalin 1. Muutos on nähtävissä kuvassa 28.



Kuva 28. Maali 2:n KU-viskositeetin kehitys eri näytteissä

Taulukko 3. Maali 2:n KU-viskositeetin muutos prosentteina

Näyte	Muutos%
2 0	8,2
2 A 0,4%	15,8
2 A 0,8%	20,0
2 B 0,4%	16,8
2 B 0,8%	22,2
2 C 0,4%	15,1
2 C 0,8%	23,2

Maali 1:ssä lisätyn paksuntajan määrällä ei tunnu olevan merkitystä paksuuntumiseen. Suurin ero on 3,9 prosenttiyksikköä (taulukko 2). Maali 2:ssa määrien erot ovat selkeämmät (taulukko 3). Tämä voi johtua toisen maalin sisältämän täyteaineen määrästä. Täyteainetta on enemmän ja se voi reagoida tehokkaammin paksuntajan kanssa.

5.3.2 Valumistesti

Valumiskalvorauta (kuva 29) on tarkasti uritettu kalvorauta, jolla saadaan halutun paksuisia maalikalvoja. Menetelmä toimii parhaiten liuotinmaaleille. Testissä lasilevyllä (10 x 15 cm) vedetään kullekin maalille liukoisuudeltaan sopivalla tussilla noin 3 cm:n välein viivoja lyhyen sivun suuntaisesti. Kalvorauta asetetaan levyn yläreunaan siten, että halutut kalvonpaksuudet ovat alareunassa. Tämän jälkeen kaukalo täytetään maalilla. Raudalla vedetään kapeat, eri paksuiset maalikalvot tussiraitojen yli. Lasilevy asetetaan kuivumaan pystyasentoon, siten että tussiviivat ovat vaaka-asennossa. Valuminen arvioidaan 5 - 10 minuutin kuluttua, riippuen maalin kuivumisajasta [14].



Kuva 29. Valumiskalvorauta

Valumistesti kertoo millä kalvonpaksuudella maalikalvo lähtee valumaan. Työssä käytettyjen maalien ohjeellinen kalvonpaksuus on 90 - 200 µm märkämaalina. Näillä paksuntauksilla alhaisin valumispaksuus oli 400 µm, joten valumista ei tapahdu ohjeiden mukaisessa maalaamisessa. Jokaisen näytteen valumistestin tulos on taulukossa 4.

Taulukko 4. Valumistestin tulokset. Kalvonpaksuudet mikrometreinä.
Levyjen kuvat ovat liitteessä 13.

Näyte	Ei valu (μm)	Valuu (μm)
1 0	450	500
1 A 0,4%	450	500
1 A 0,8%	700	800
1 B 0,4%	550	600
1 B 0,8%	700	800
1 C 0,4%	550	600
1 C 0,8%	800	900
2 0	450	500
2 A 0,4%	450	500
2 A 0,8%	450	500
2 B 0,4%	400	450
2 B 0,8%	550	600
2 C 0,4%	450	500
2 C 0,8%	500	550

5.4 Päätelmät

Dynaamisen viskositeetin mittauksesta voidaan päätellä, että paksuntajat B ja C toimivat hyvin ja ovat hieman tehokkaampia kuin paksuntaja A. Alhaisten leikkausnopeuksien viskositeetit antavat kuvan maalin valumisherkkyydestä heti maalauksen jälkeen. Valumistestistä nähdään kuitenkin, että valumista ei tapahdu alle 400 μm paksuisilla kalvoilla. Maalien ohjeellinen kalvonpaksuus on korkeintaan 200 μm märkäkalvoa. Saman leikkausnopeuden alueella tapahtuu myös maalin tasoittuminen. Silloin on hyvä, että maali-partikkelit pystyisivät liikkumaan ja tasaantumaan ja antamaan halutun kiillon kalvolle. Tässä työssä ei tutkittu kuivia kalvoja, joten paksuntajien vaikutuksen arviointi perustuu vain teorialle siltä osin. Alhainen viskositeetti kalvon kuivumisvaiheessa auttaa tasaisen pinnan aikaansaannissa.

Erot paksuntajien toiminnassa eivät pääsääntöisesti olleet suuria, mutta eroja löytyi kuitenkin. Koska kaikissa paksuntajissa on raaka-ainetoimittajan mukaan sama muokattu

urea vaikuttavana aineena, on toiminnan tehojen eroja pohdittava paksuntajien liuottimien ominaisuuksista. Paksuntaja B:n liuotin on eniten poikkeava muista paksuntajista. Paksuntaja B toimi myös tehokkaimmin paksuntavana.

Maalinvalmistuksen tavoitteena on, että lähtökohtaisesti ei tarvitsisi jälkipaksuntamista käyttää. Joskus se on kuitenkin tarpeen ja silloin paksuntajan lisääminen on tehtävä varoen. Tämän työn perusteella voidaan todeta 0,8 paino-% olevan liikaa tuotteiden pitkäaikaisia ominaisuuksia ajatellen. Maalit paksunevat vielä kuukauden valmistuksen jälkeen, joskus kauemminkin. Jälkipaksuntajia on käytettävä harkiten.

A ja C paksuntajien etuina ovat maltillisempi paksuntaminen. Paksuntaja B:n hyötynä on suurempi teho pienenäkin määränä. Ylipaksuneminen on riskinä, mikäli paksuntaja B:tä käytetään tottumuksesta yhtä paljon kuin A:ta tai C:tä. Tämä voi johtaa maalausongelmiin.

Krebs - Stormer - viskometri on toimiva ja nopea menetelmä tuotannon aikaista viskositeettia arvioitaessa. Sen antamat tulokset ovat yhtäpitävät reologisten mittausten kanssa. Maalit paksunevat koko ajan varastointivaiheessakin vielä.

Neljän tunnin mittauksen kohdalla tuli päällekkäisyyksiä näytteiden mittaamisen kanssa. Koska yksi mittaus reometrillä vei noin 30 min, saattoi seuraava näyte joutua odottamaan, jolloin sen testiaika oli itseasiassa pidempi. Tämän virhelähteen vaikutus lopputulokseen on kuitenkin pieni, koska työssä oltiin kiinnostuneista nimenomaan varastointikestävyydestä. Tuotannollisista syistä neljän tunnin mittausajankohta on tärkeä. Yhden päivän mittaus olisi lähempänä oikeaa viskositeettia, mutta tuotannossa maalia ei voida seisottaa odottamassa niin kauaa.

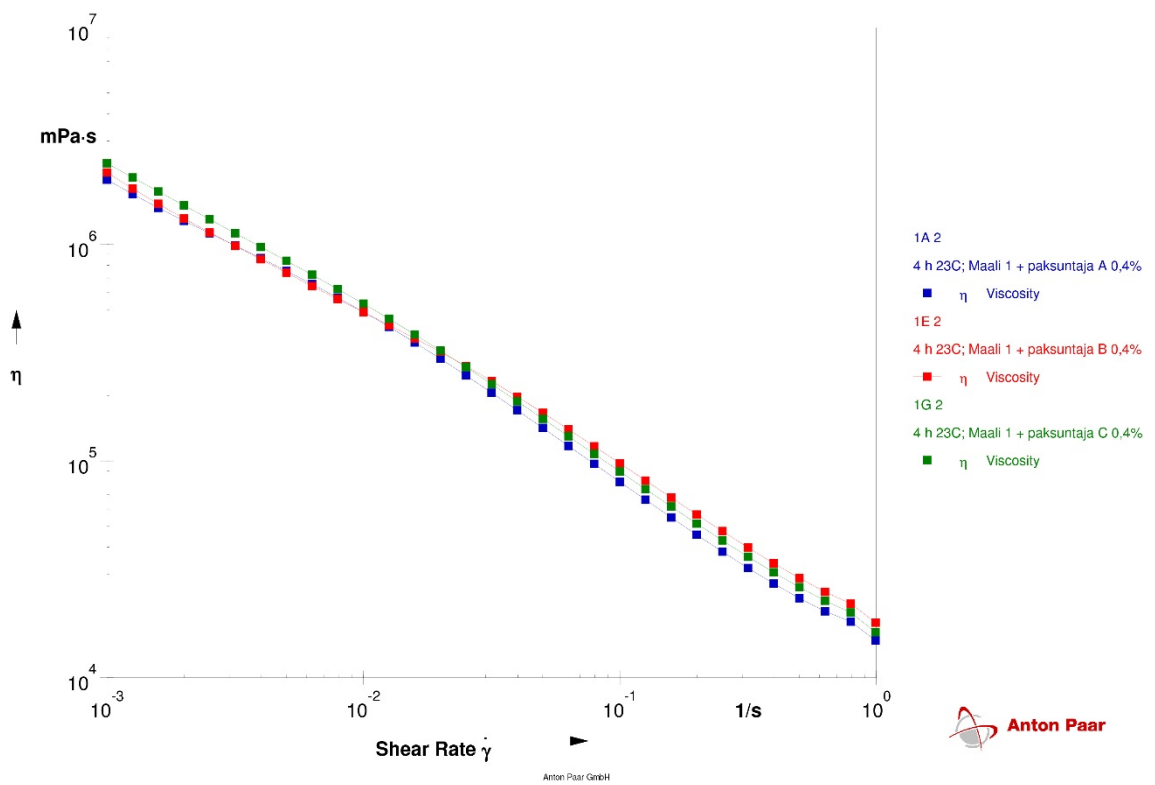
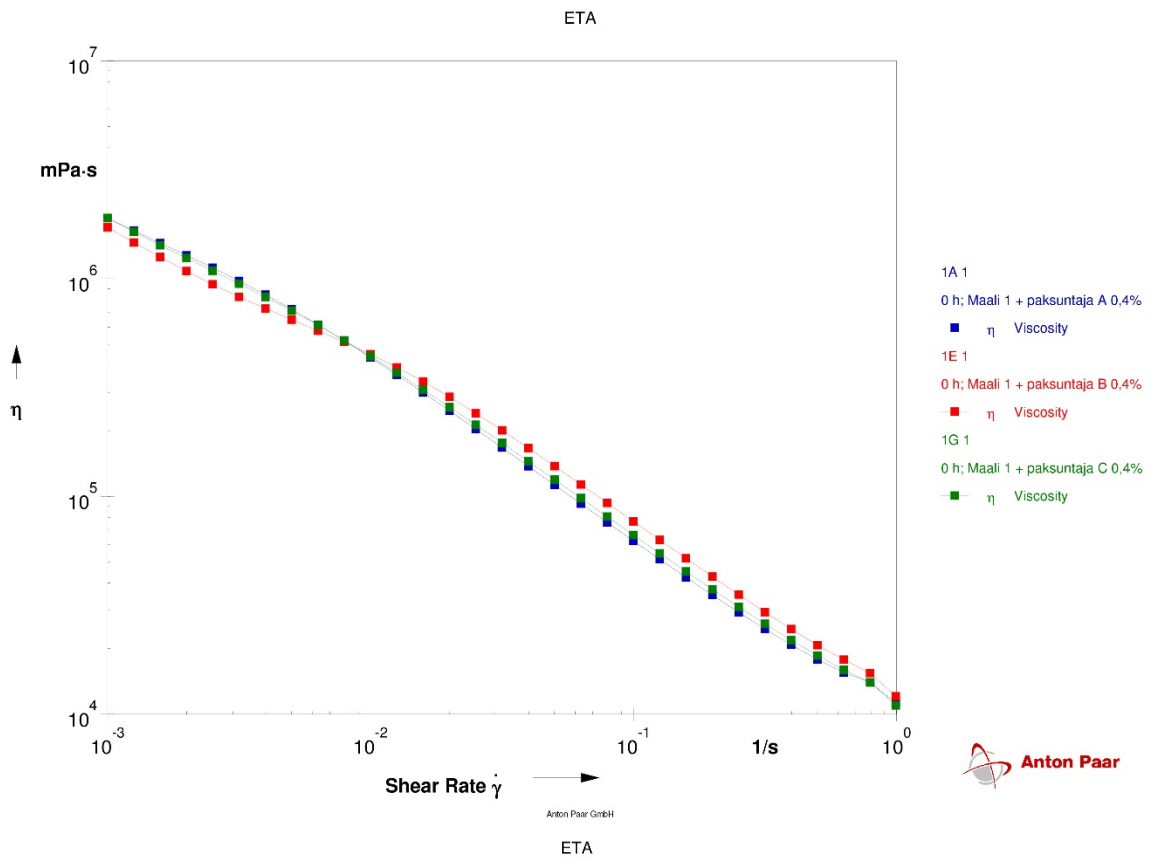
Tässä työssä oli tarkoitus tutkia alhaisen leikkausnopeuden viskositeettia ja lepoviskositeettia, mutta huomattiin paksuntajien vaikuttavan maalien käyttöominaisuuksiin myös muissa vaiheissa, esimerkiksi maalin levityksessä.

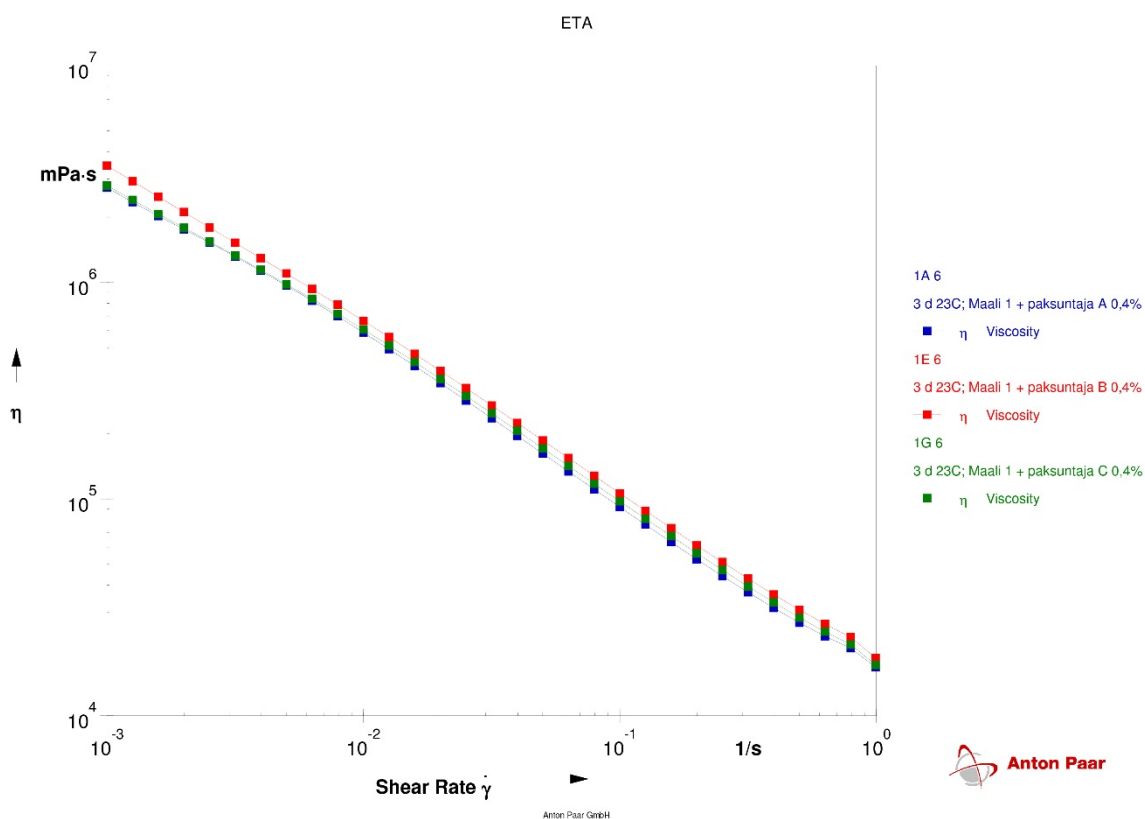
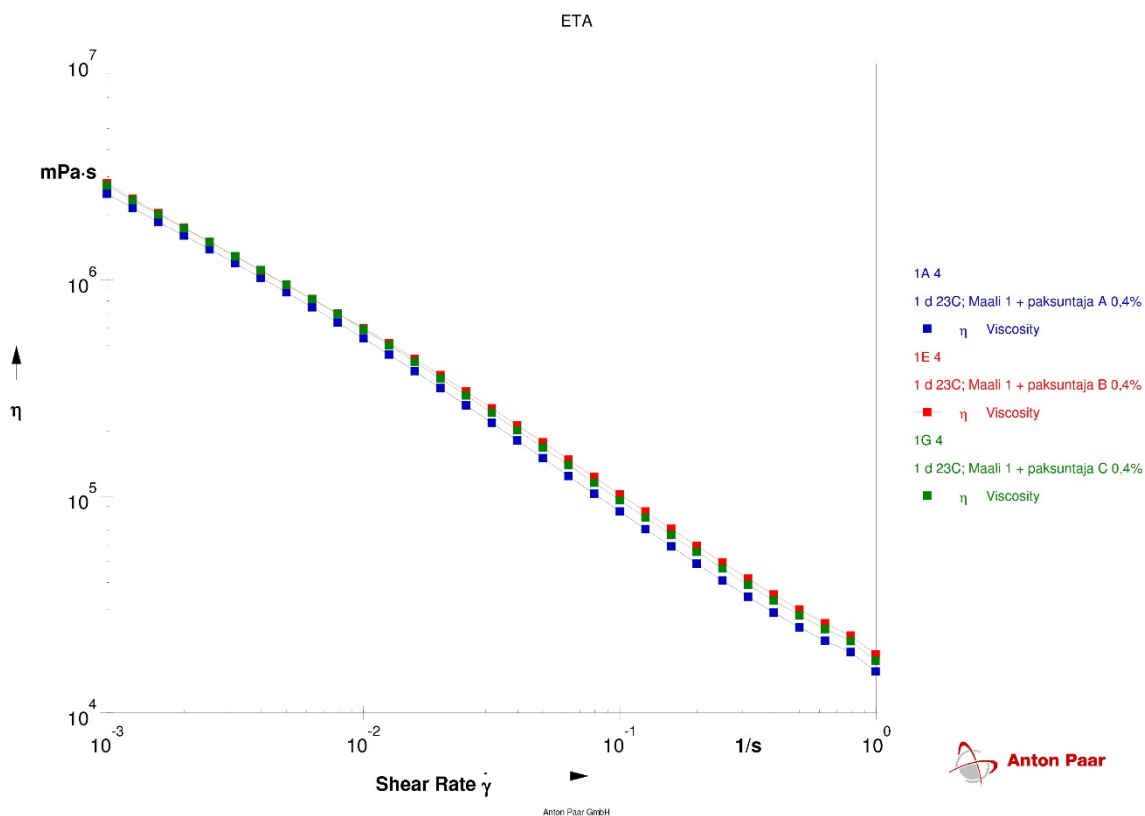
Tutkimusta voisi laajentaa pidemmälle ajanjaksolle, jolloin saadaan parhaiten totuutta vastaavaa tutkimustietoa maalien paksunemisesta. Tällöin näytemäärien tulisi olla isompia, ainakin litran luokkaa, jotta näytettä riittäisi pidemmälle ja liuottimen haihtuminen testin edetessä pysyisi suhteellisen pienenä.

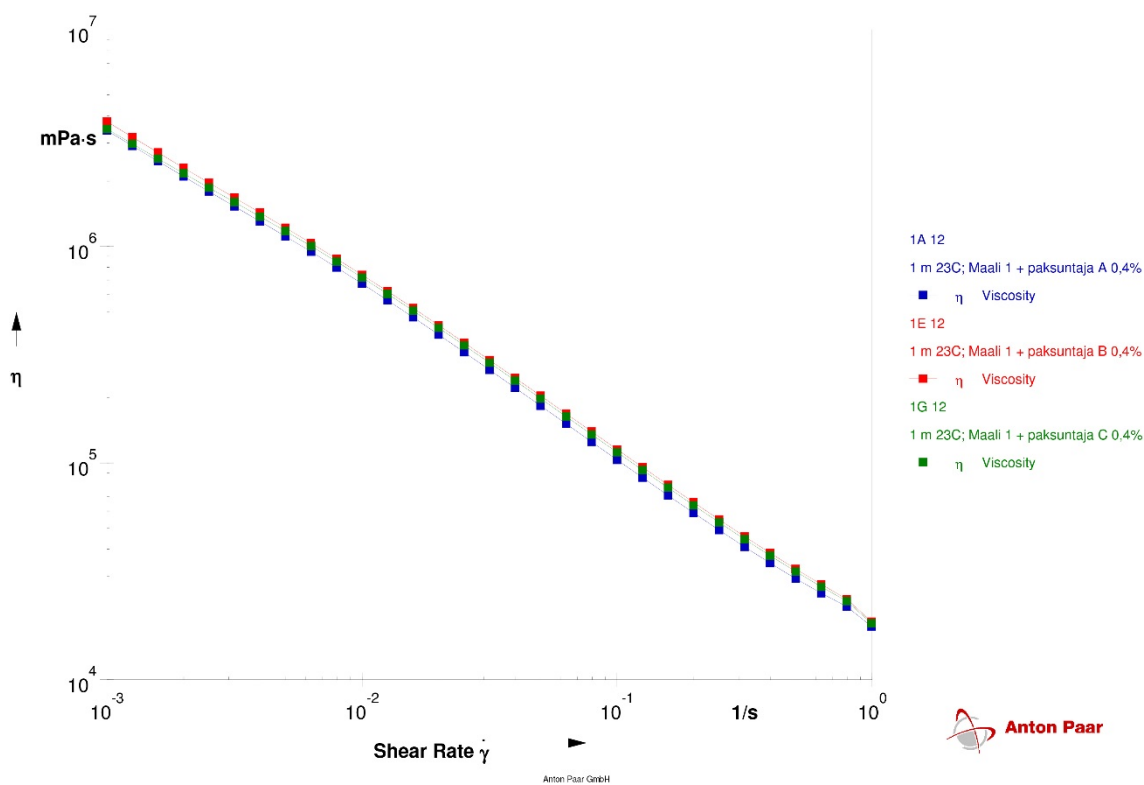
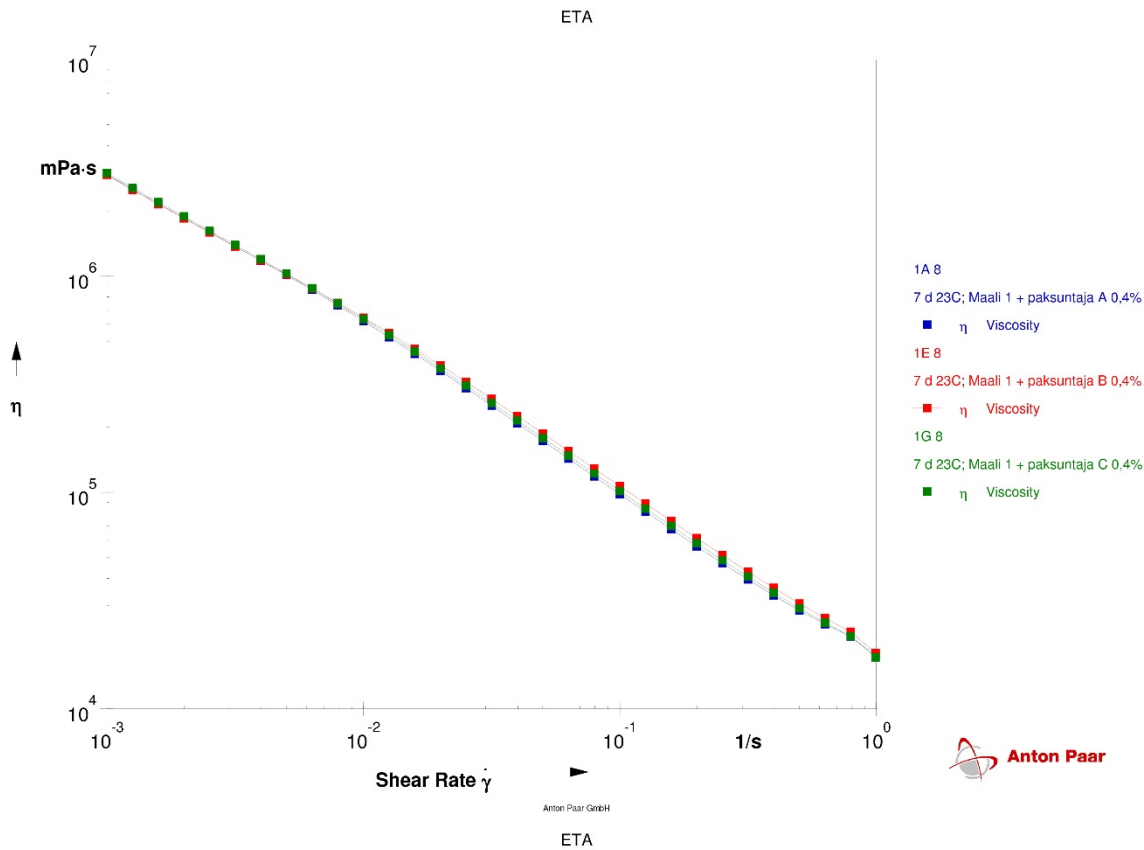
Lähteet

1. Osmocolor, Osmottu luonnollisesti. Verkkodokumentti <http://www.osmo-color.com/osmottu---luonnollisesti.html>. Luettu 9.2.2015
2. Hare, Clive H. 1998. Protective Coatings. Pittsburgh, USA. Technology Publishing Company.
3. Virtanen, P. Haastattelu 10.2.2015.
4. Koskinen, Mika. 2001. Vesiohenteisen dispersiomaalin reologia eri pak-suntajilla. Insinööri työ. Espoon-Vantaan teknillinen ammattikorkeakoulu.
5. Kallioinen, I., Sarvimäki, I., Takala, A., Ådahl, R. 1985. Maalialan materi-aalioppi. Helsinki. Valtion Painatuskeskus.
6. Metzger, T.G. 2006. The Rheology Handbook. Hannover, Germany. Vin-centz Network GmbH&Co.
7. Tikkurila Oy. Yleisimpiä maalikäsitteitä. Verkkodokumentti http://www.tik-kurila.fi/files/19488/Yleisimpia_maalikasitteita.swf. Luettu 9.2.2015
8. Huhtala, A. 2013. Studies of thickening methods in water based paints using rheometry. Master's thesis. Helsinki. Aalto University.
9. Katainen, I. Haastattelu. 10.3.2015.
10. BYK Additives & Instruments. Myyntiesite. Rheology Additives. 9.17.2013
11. Panka, K. Sähköpostihaastattelu. 13.2.2015
12. Teknos Oy. 2012. Työ- ja toimintaohje. PLABK-128 Brookfield KU-1 ja KU 1Q viskosimetri.
13. Teknos Oy. 2007. Työ- ja toimintaohje. PLABT-1458 Maalin valuvuuden koestaminen tussimenetelmällä.
14. Chemdoodle. Verkko-ohjelma. <http://web.chemdoodle.com/demos/iupac-naming>. Luettu 17.2.2015

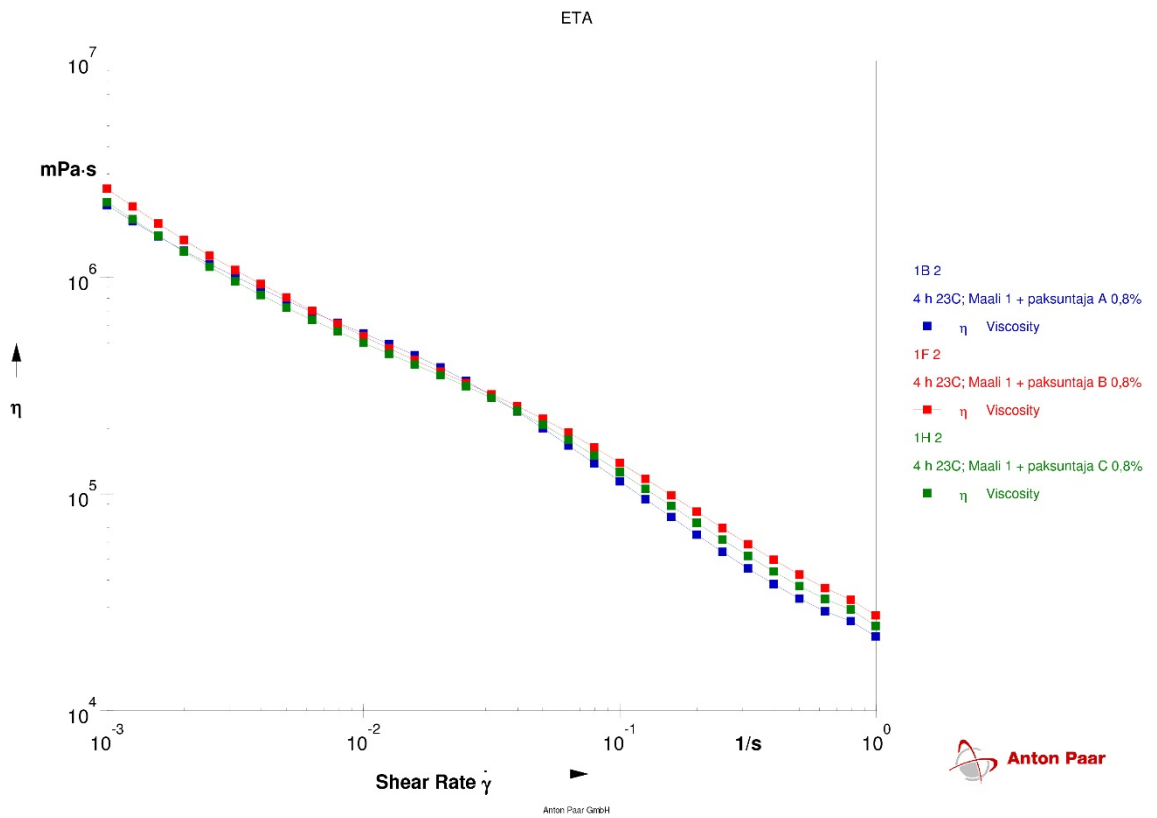
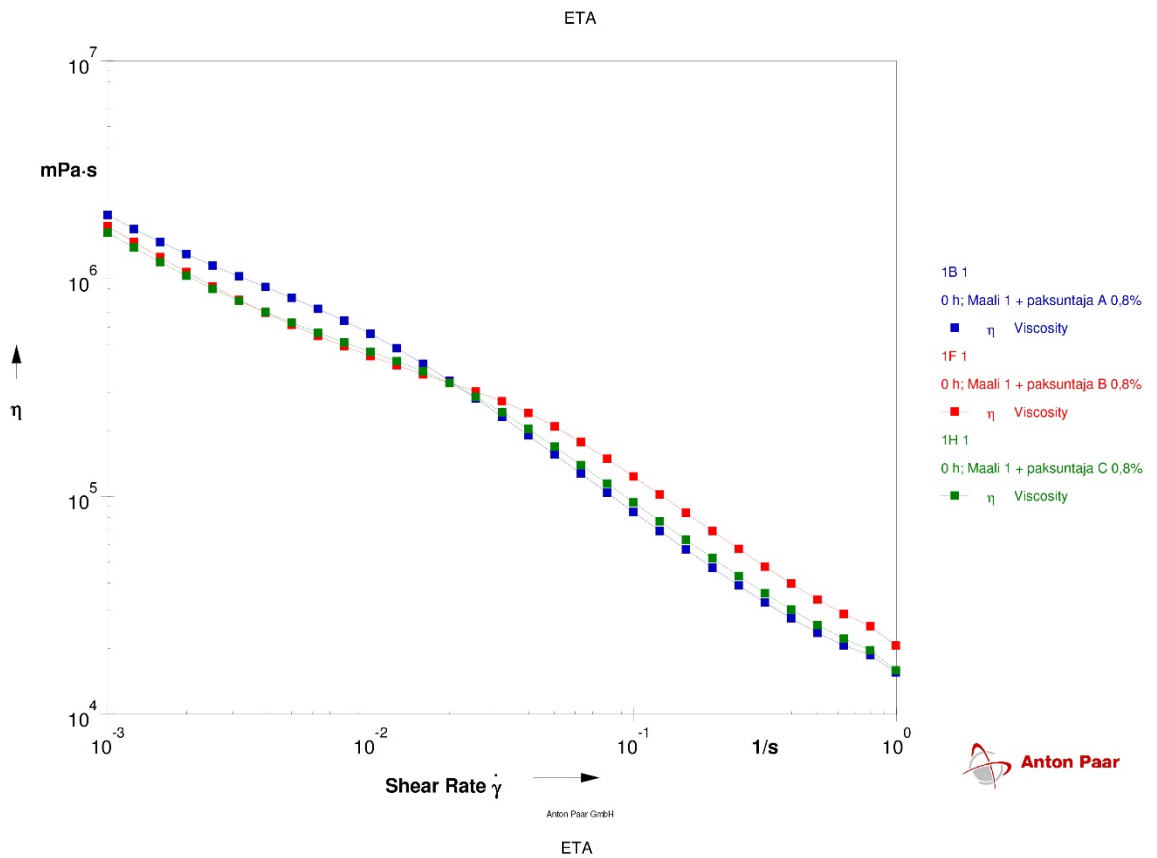
Maali 1 - 0,4 % viskositeetikuvaajat

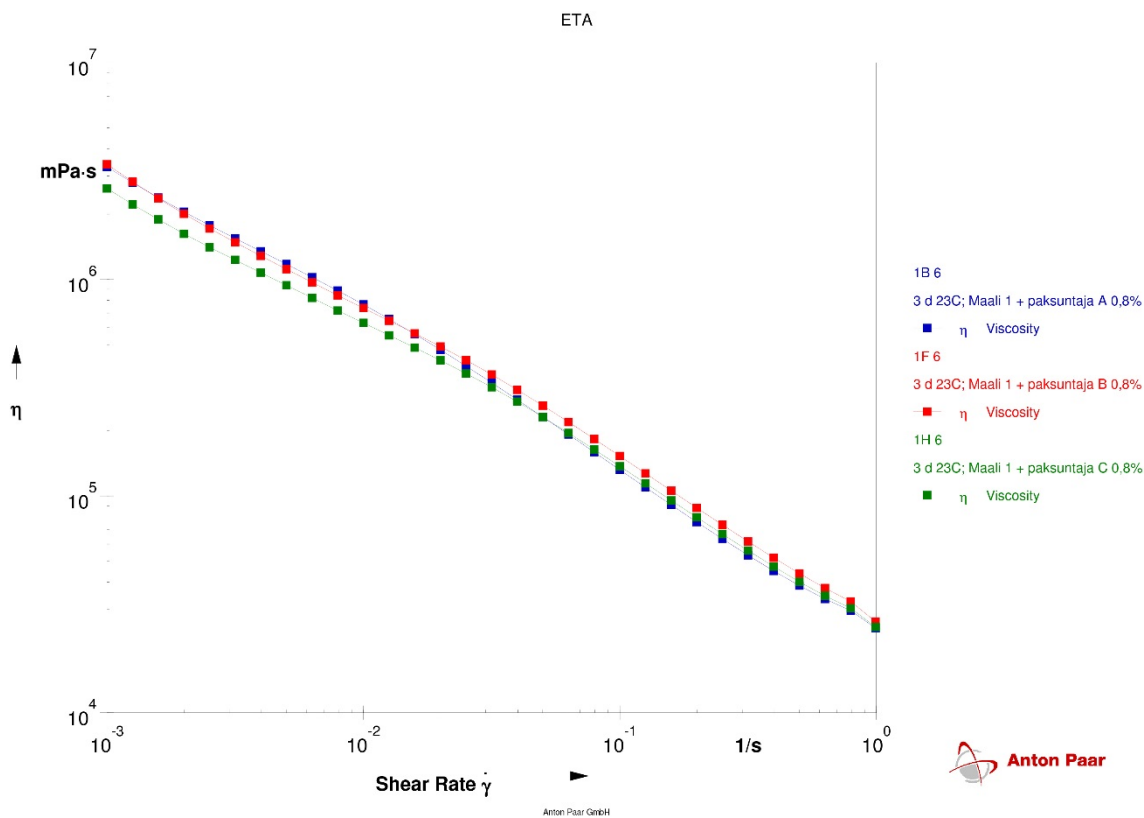
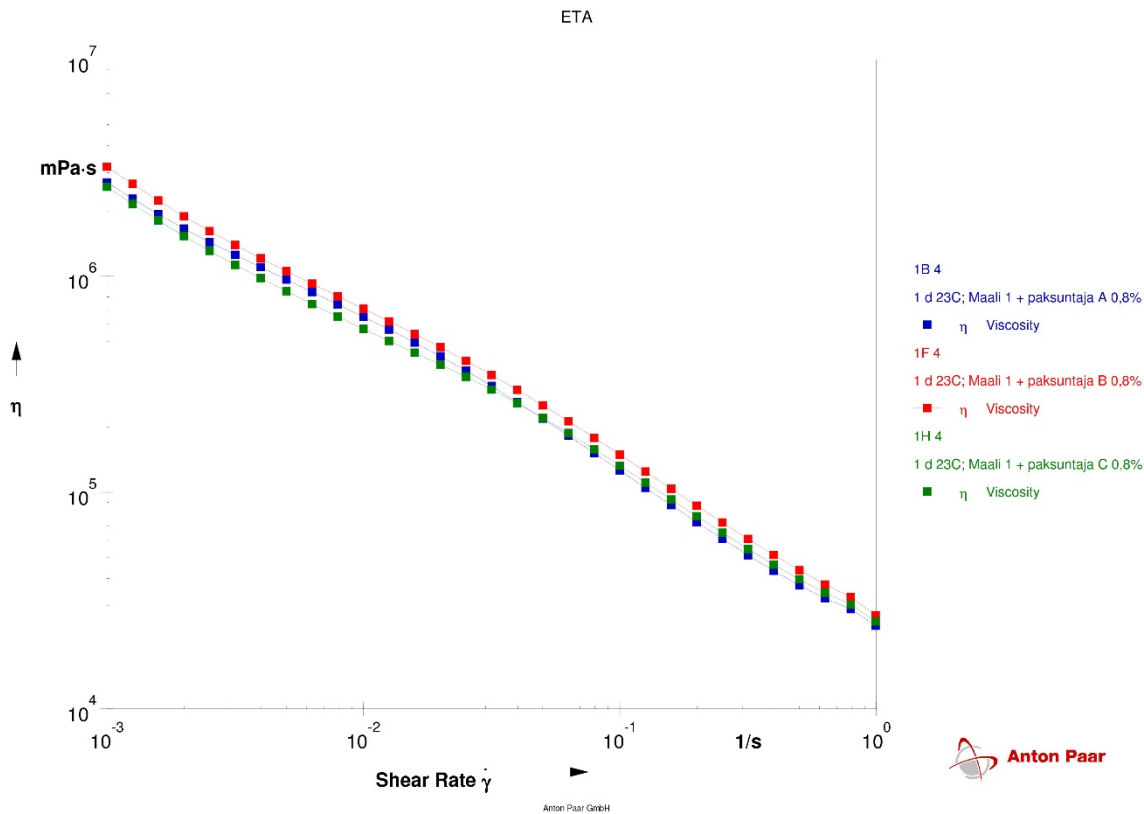


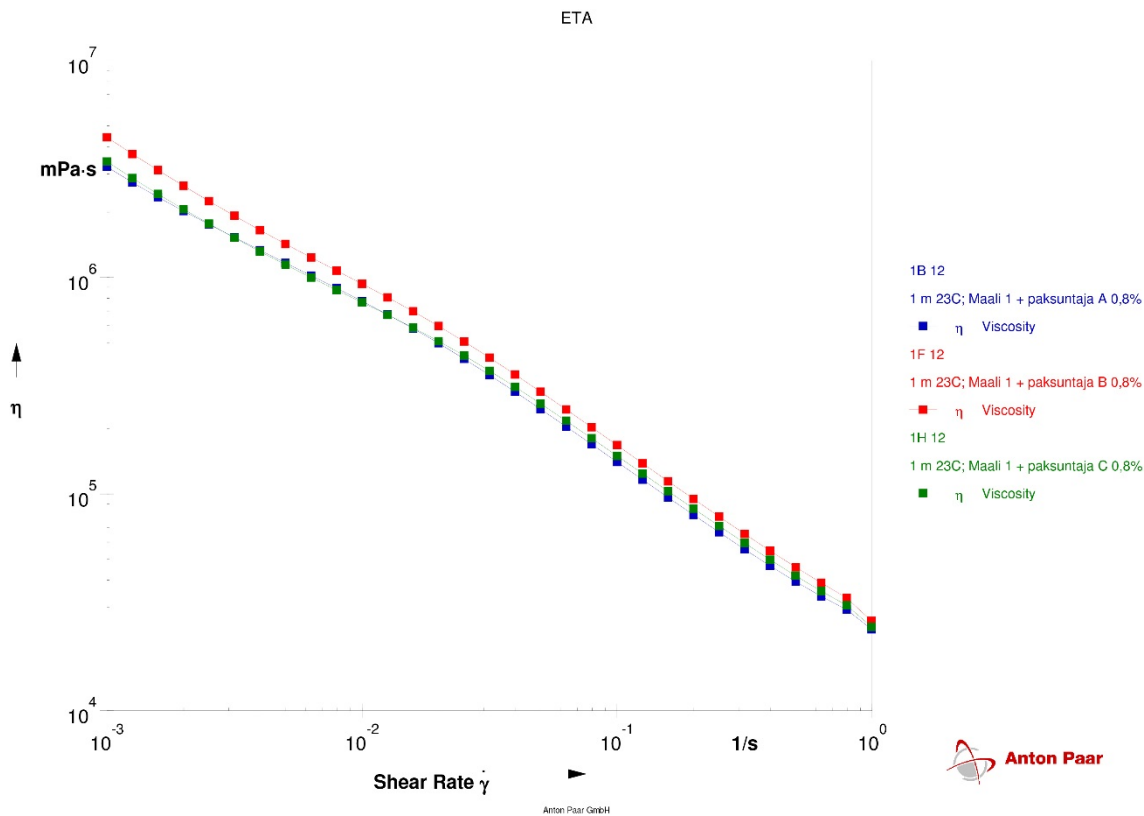
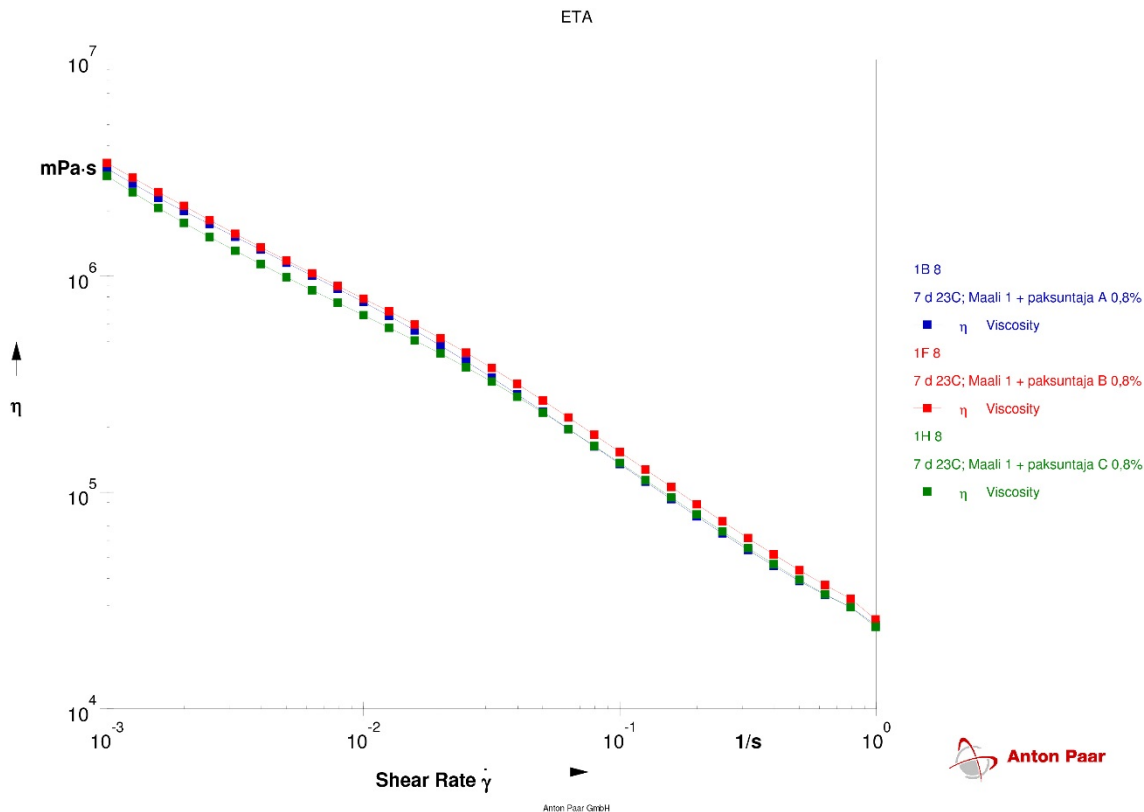




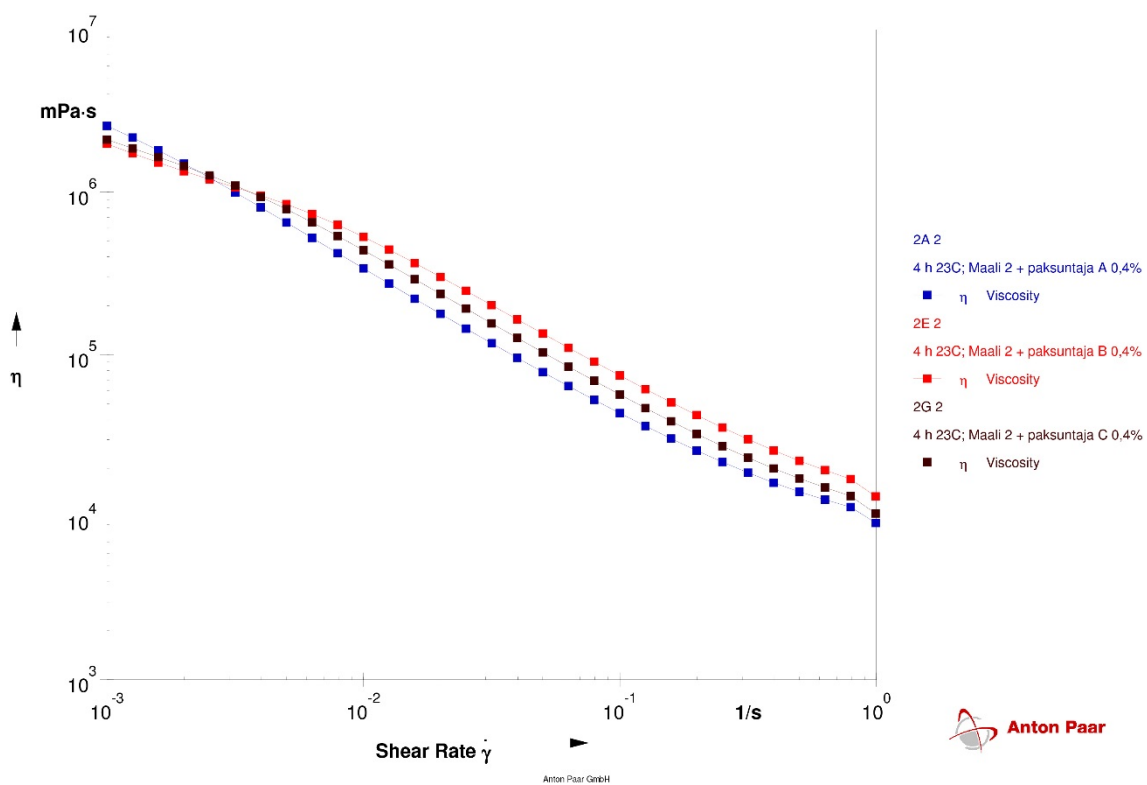
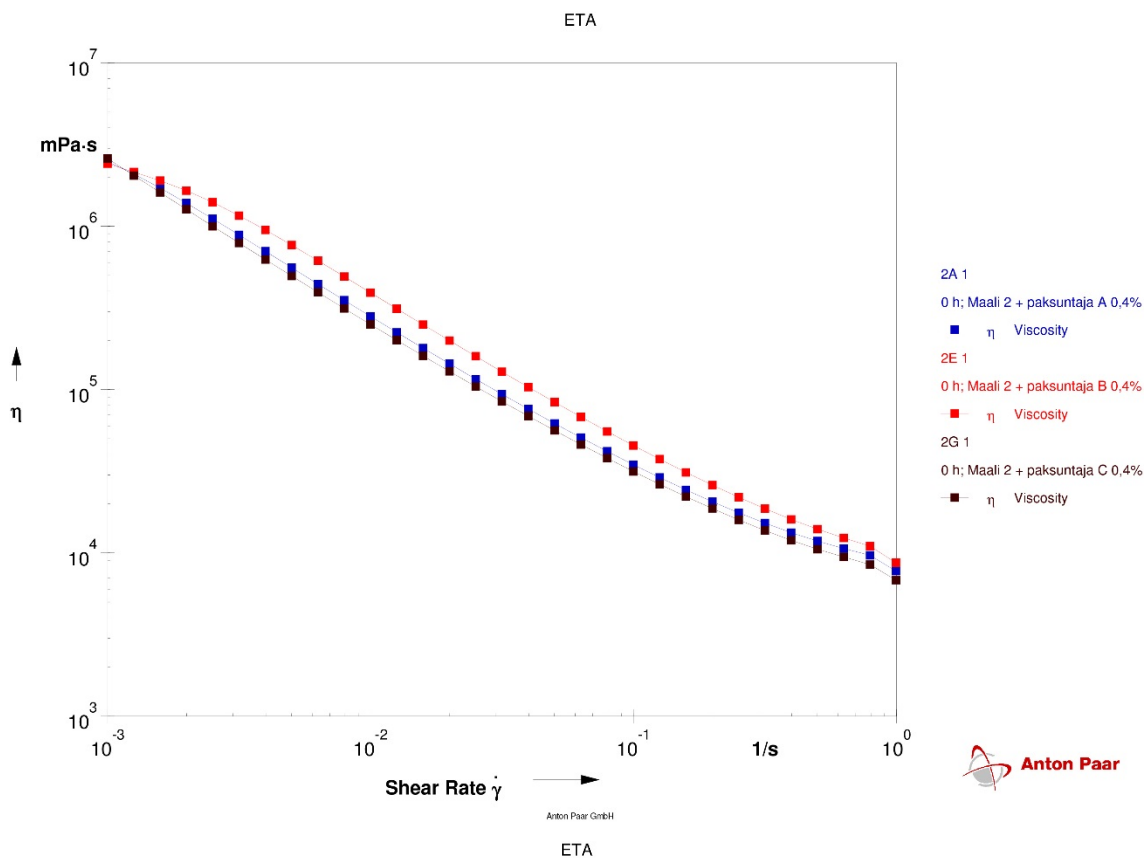
Maali 1 - 0,8 % viskositeetikuvaajat

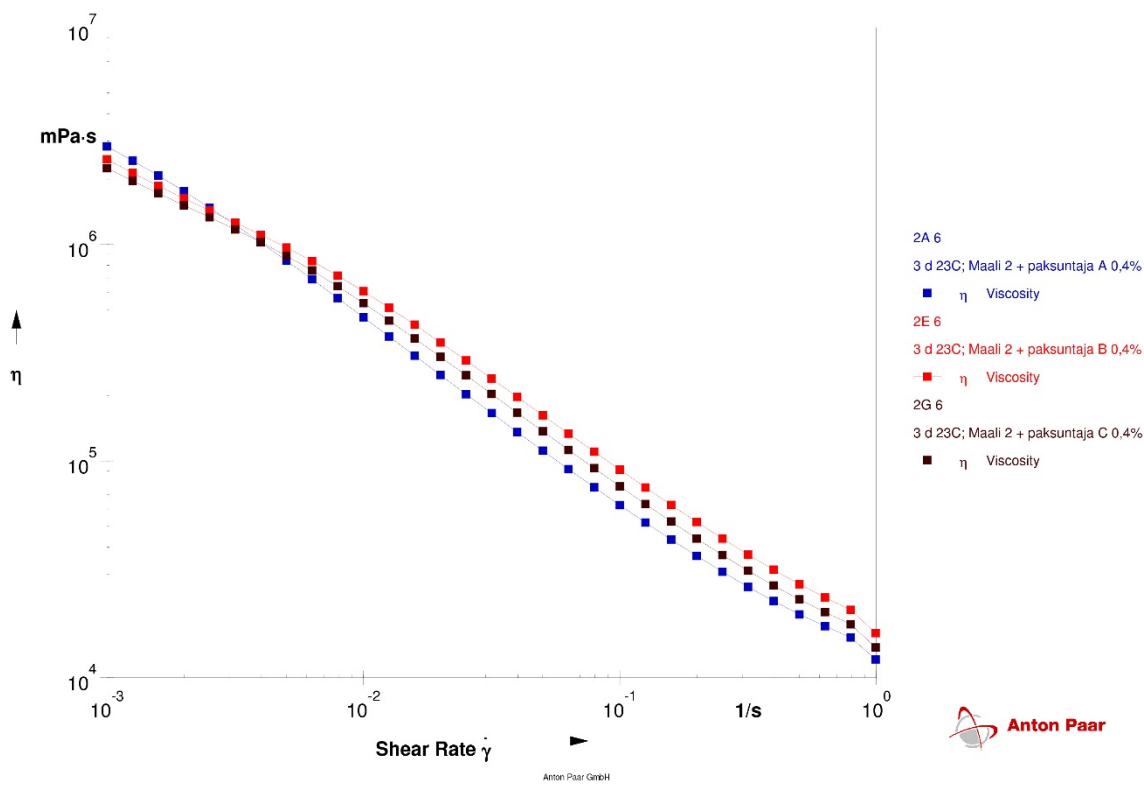
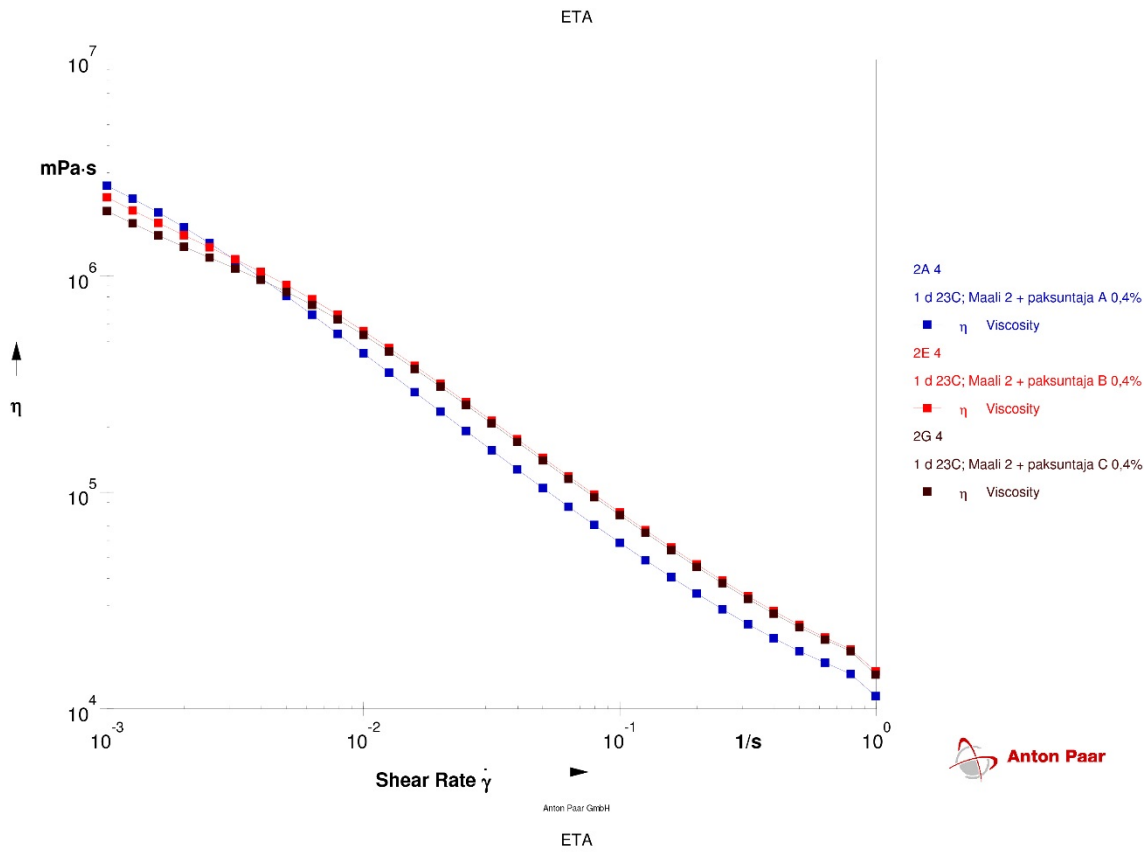


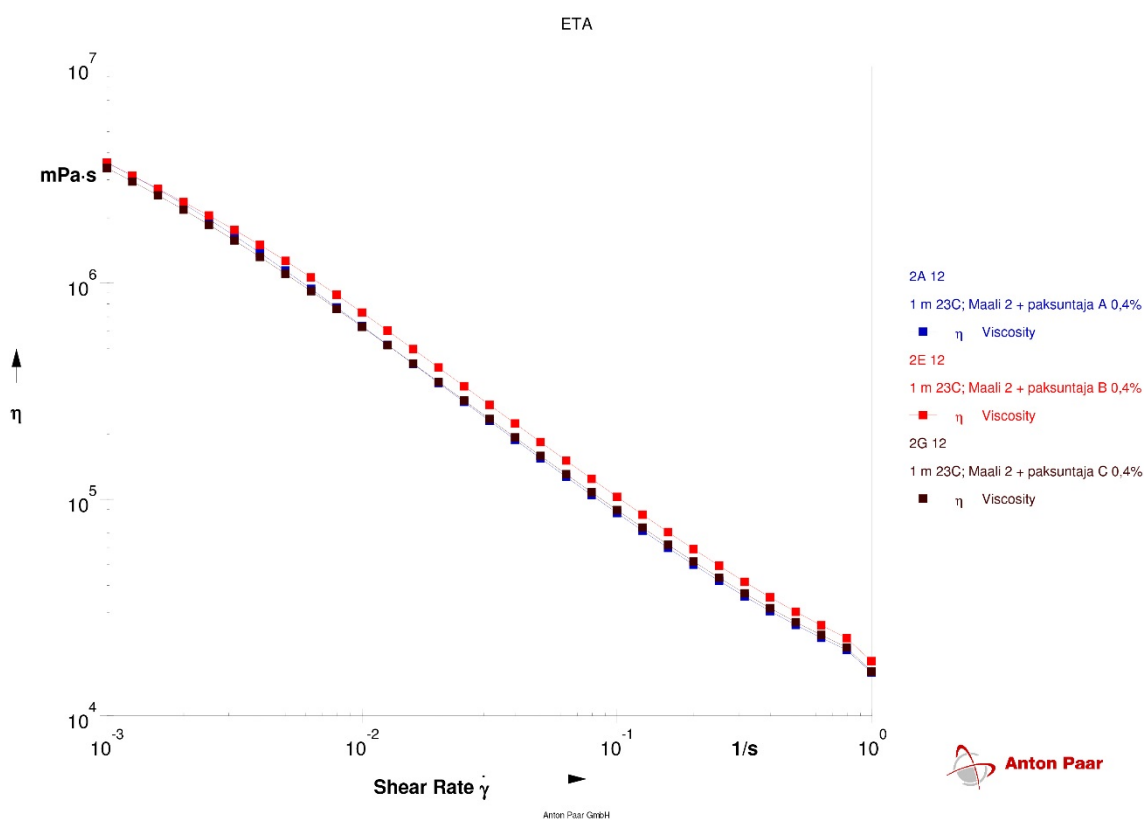
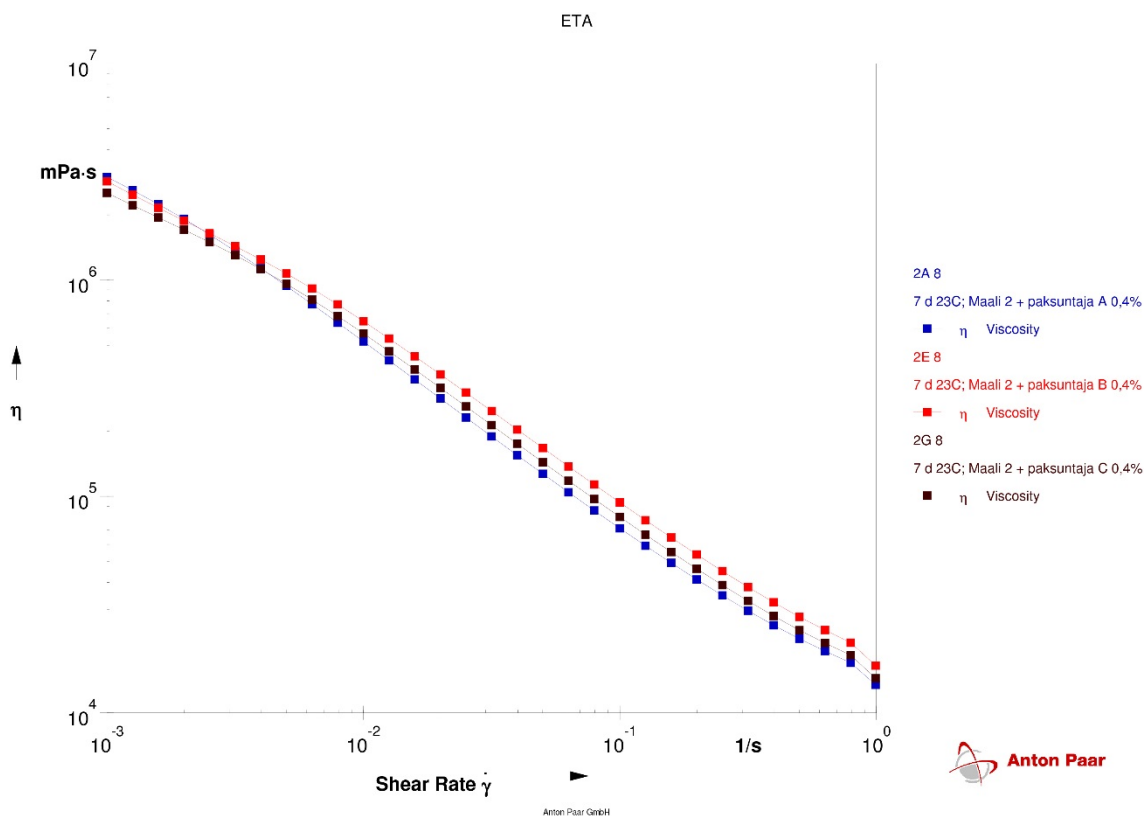




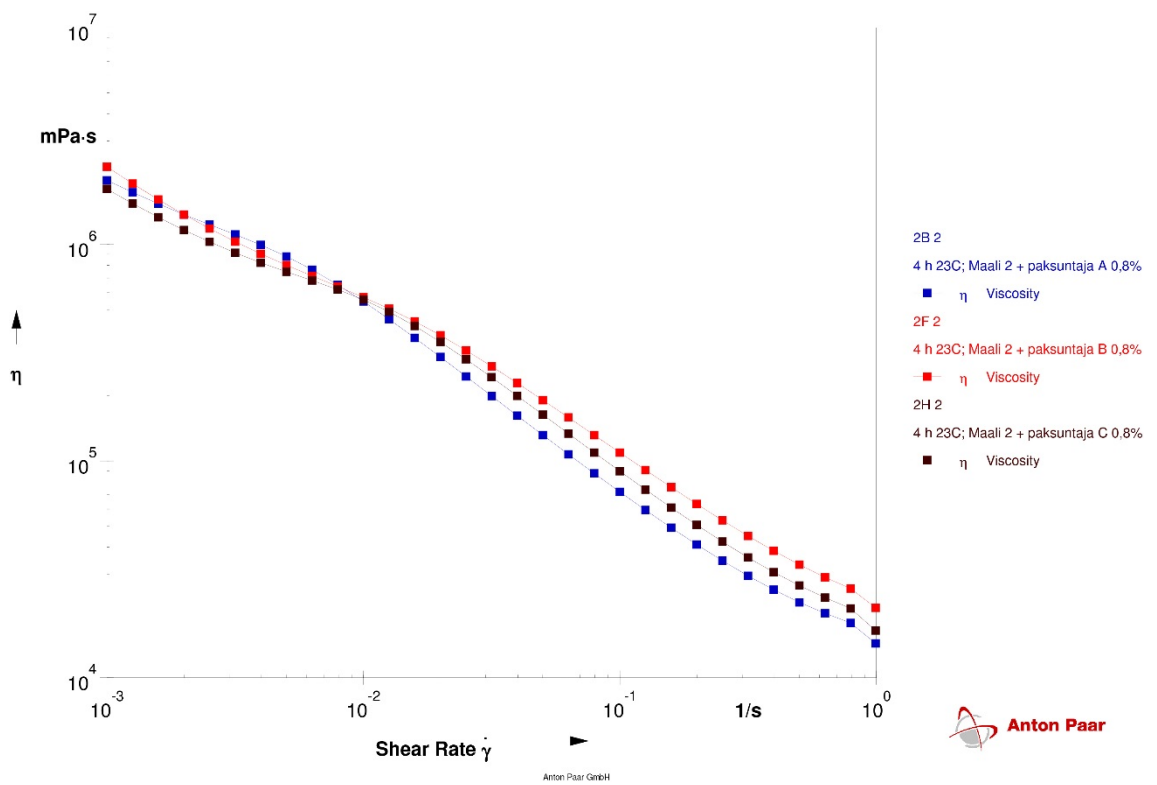
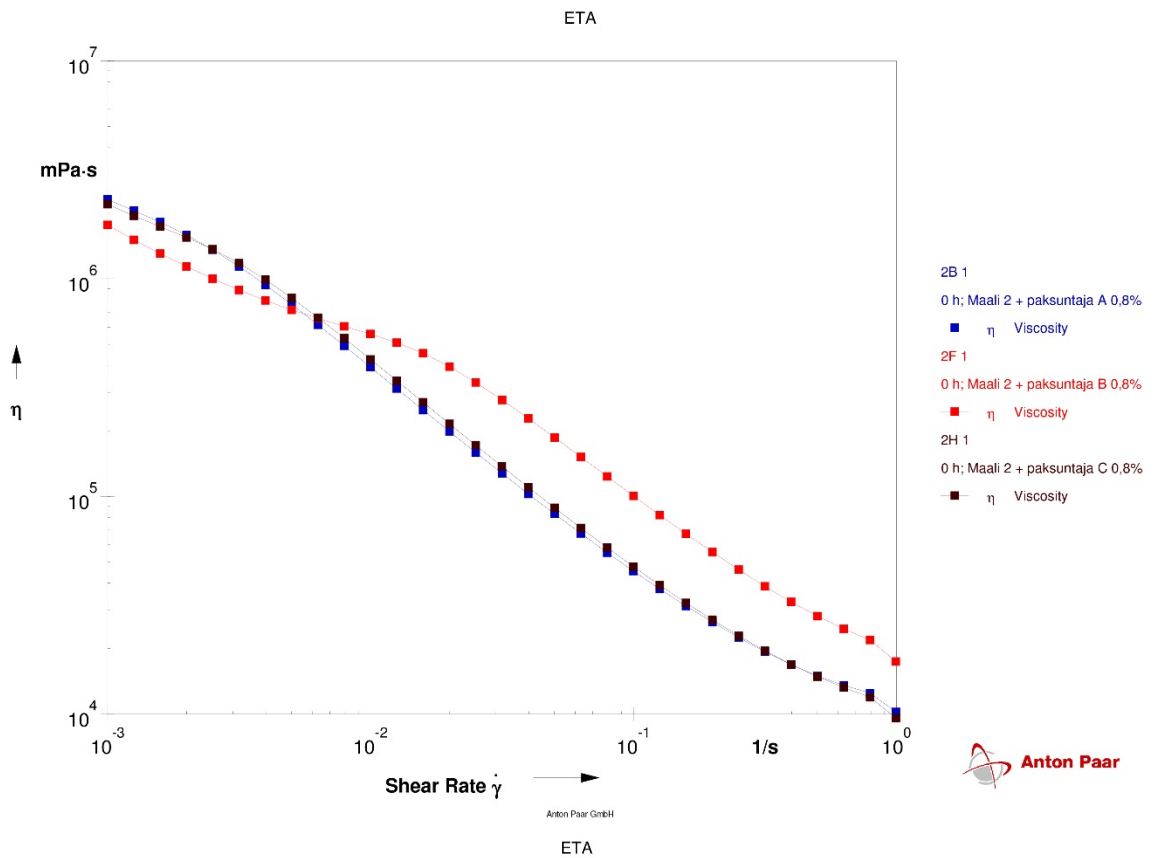
Maali 2 - 0,4 % viskositeettikuvaajat

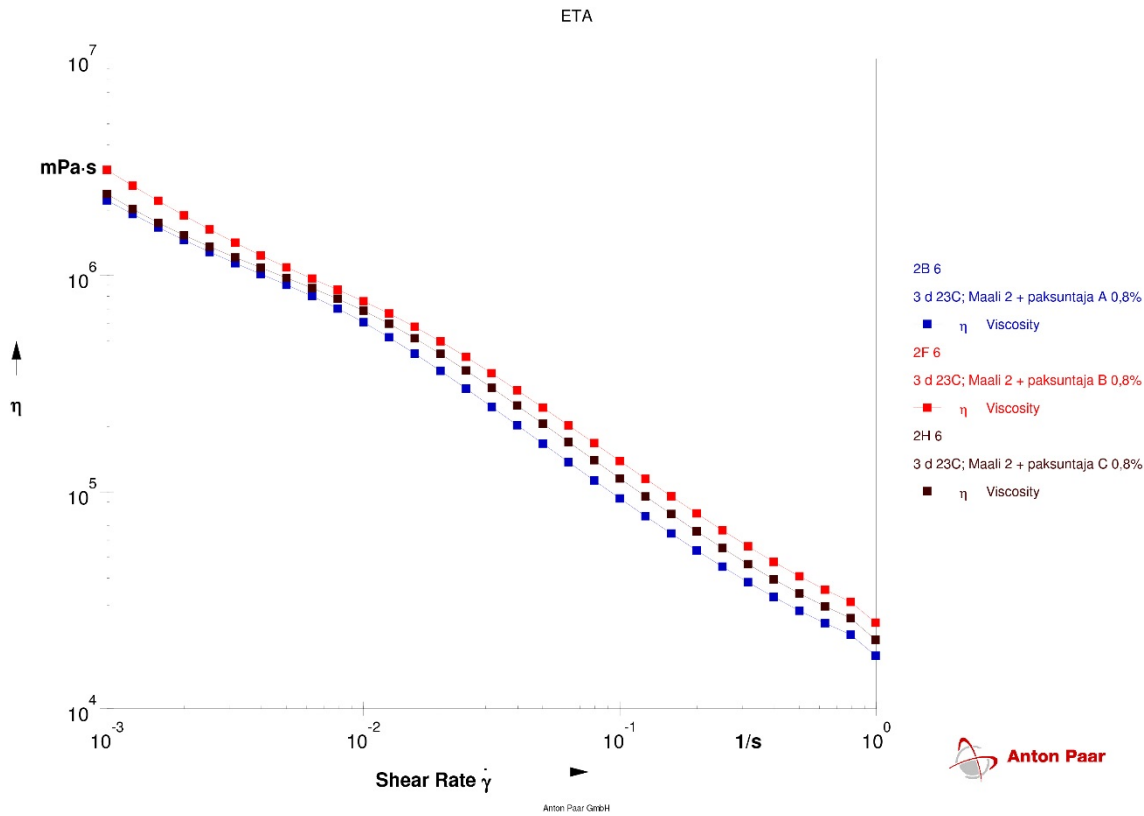
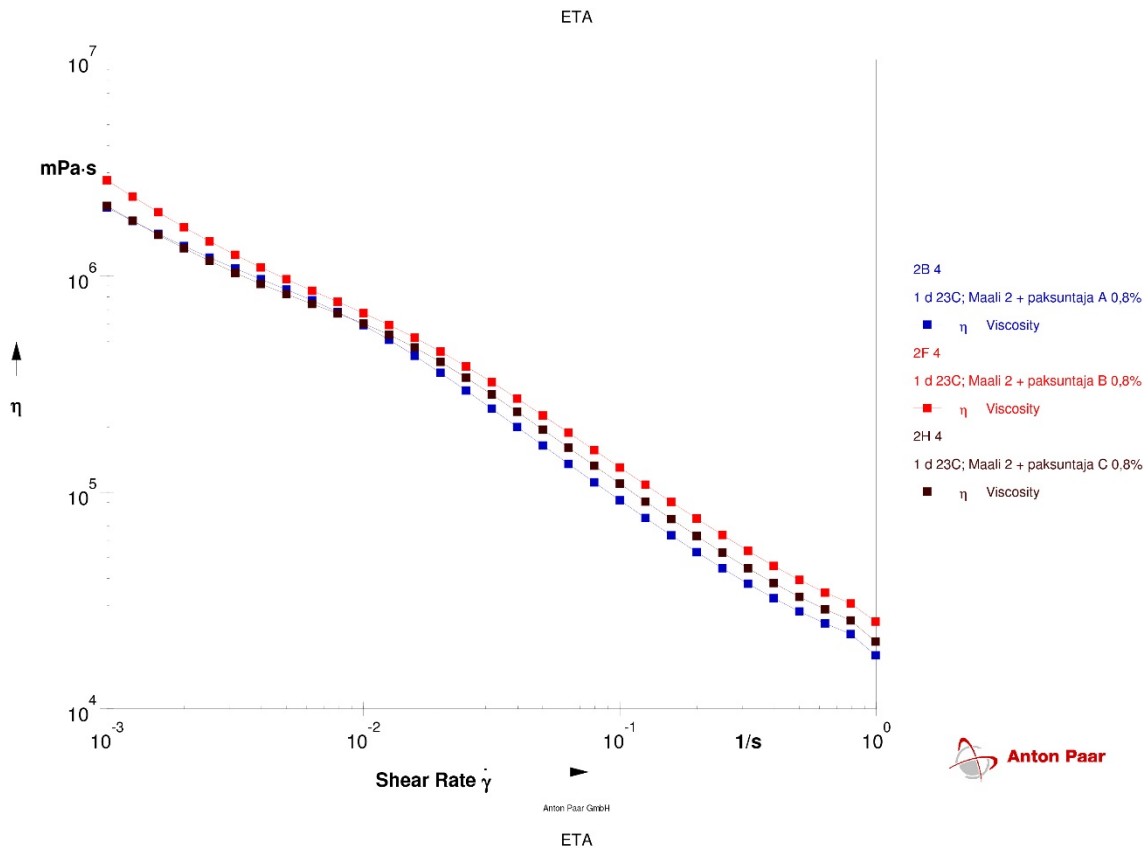


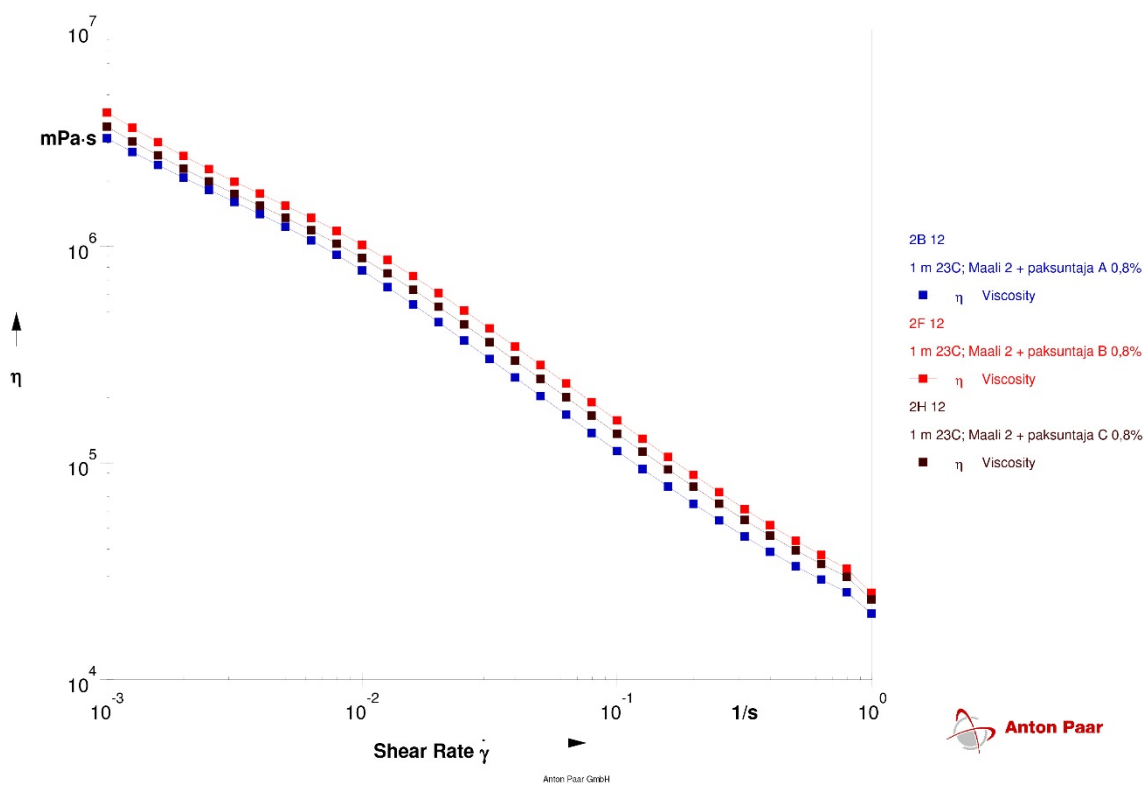
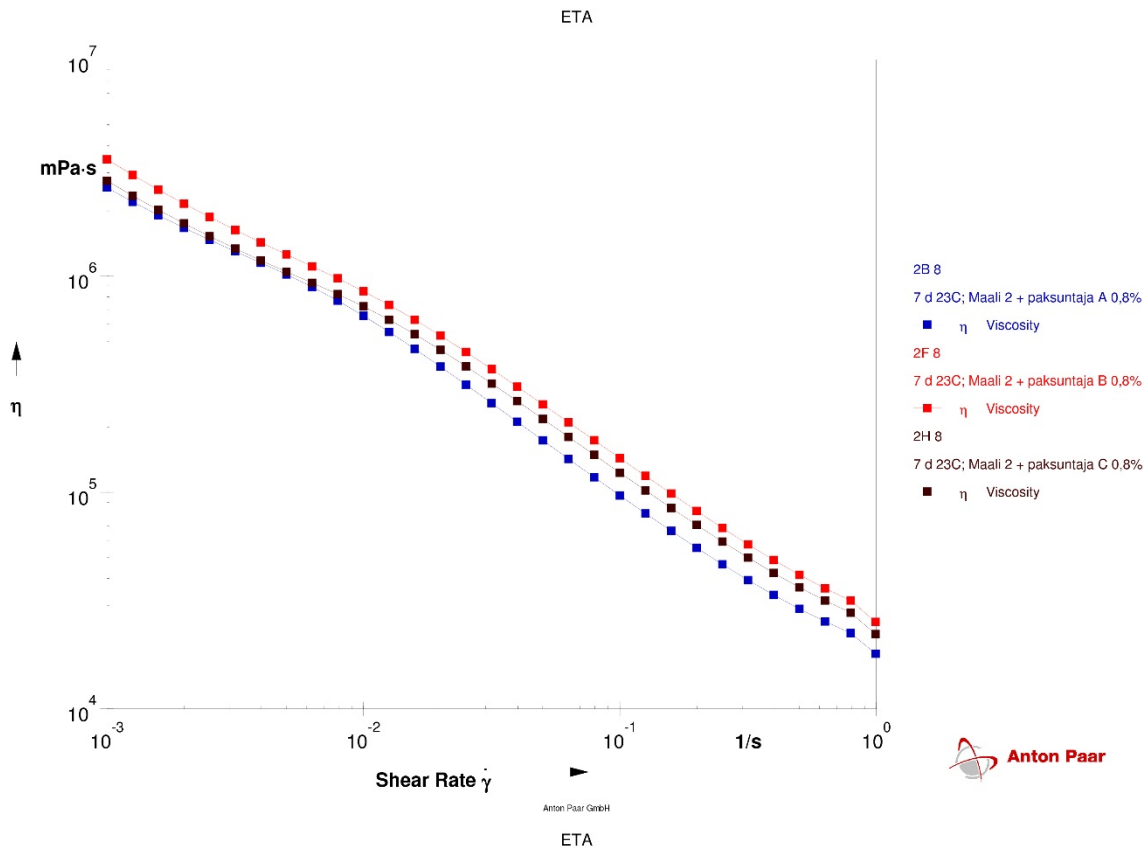




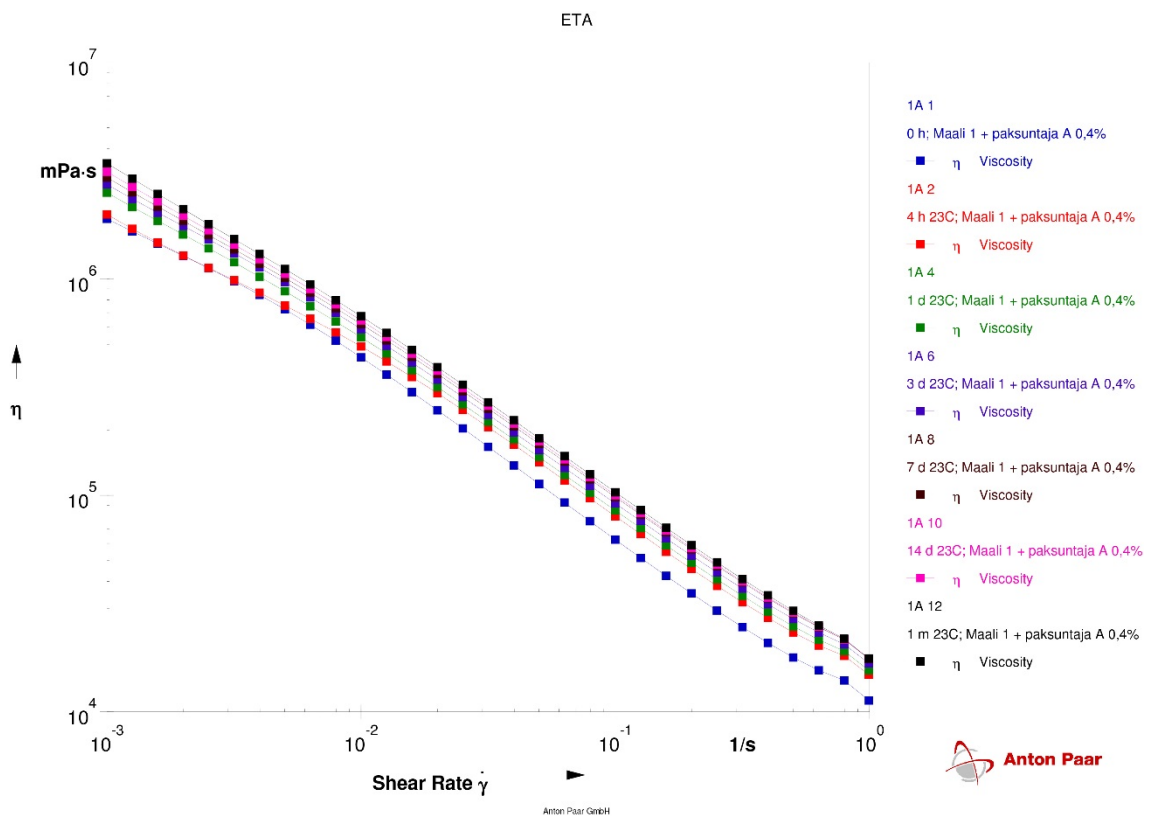
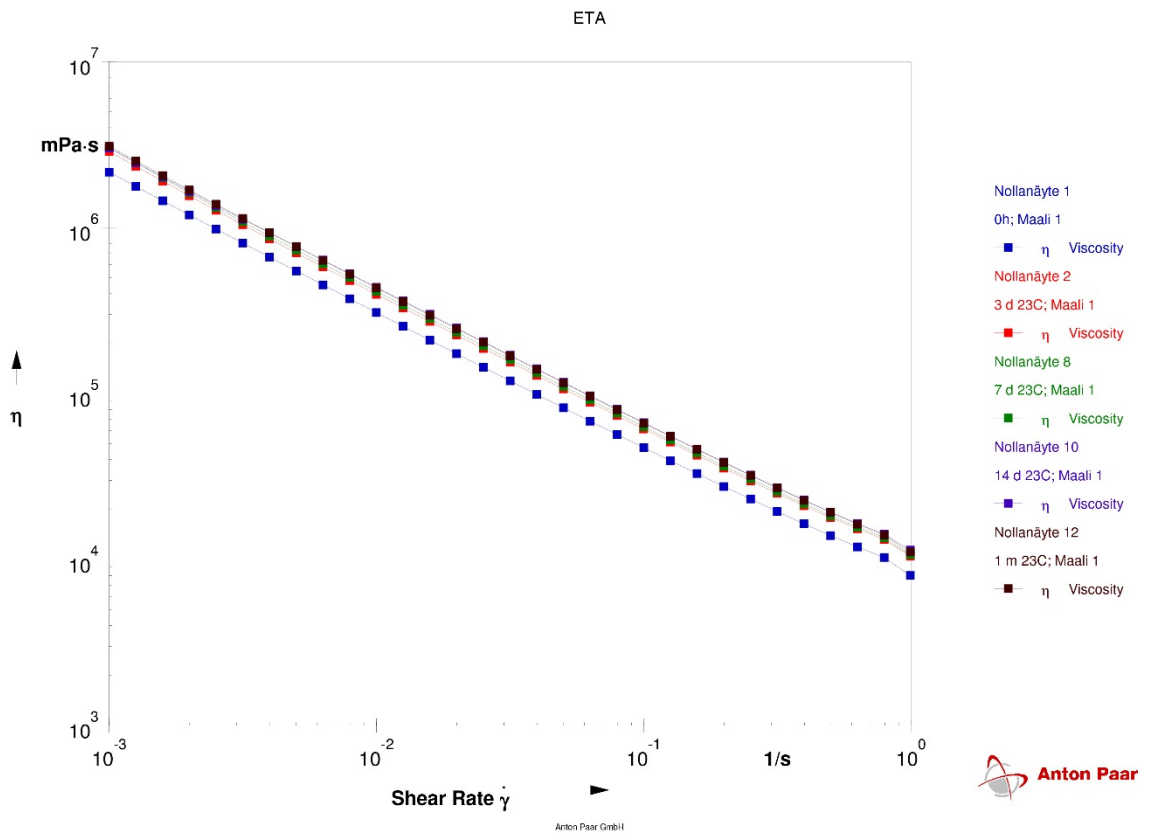
Maali 2 - 0,8 % viskositeettkuvaajat

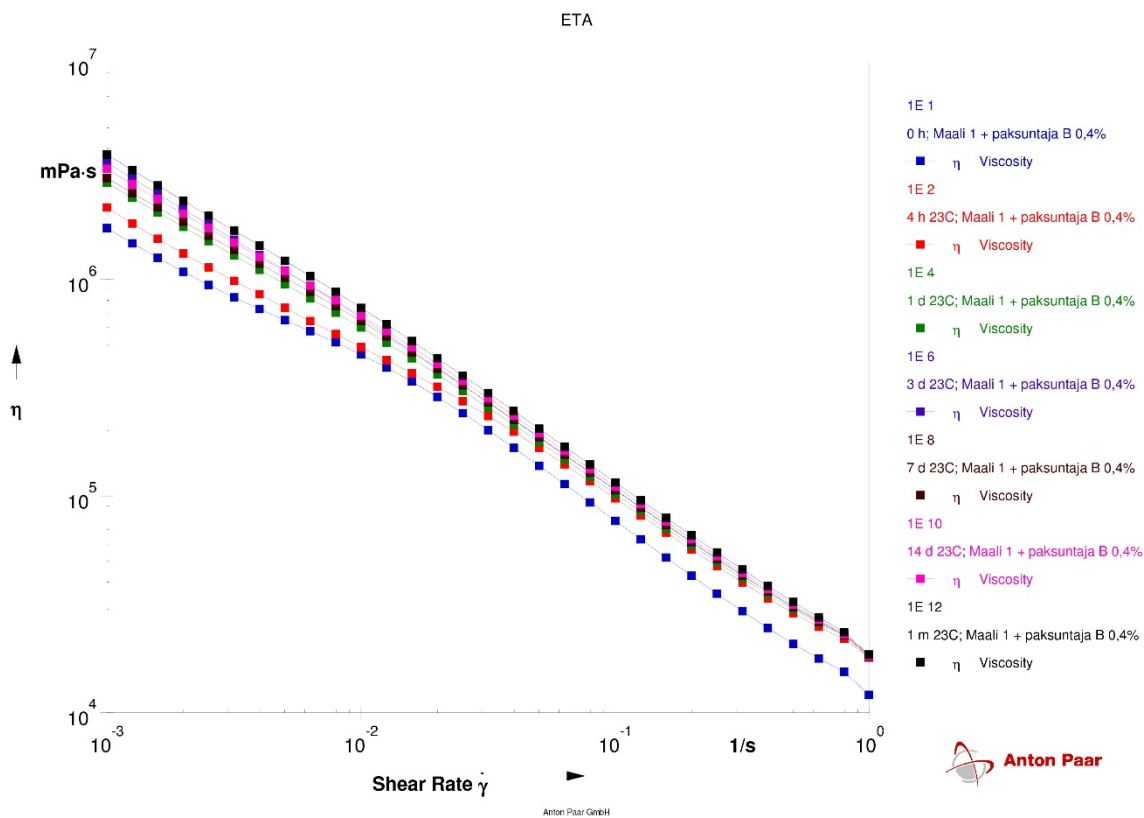
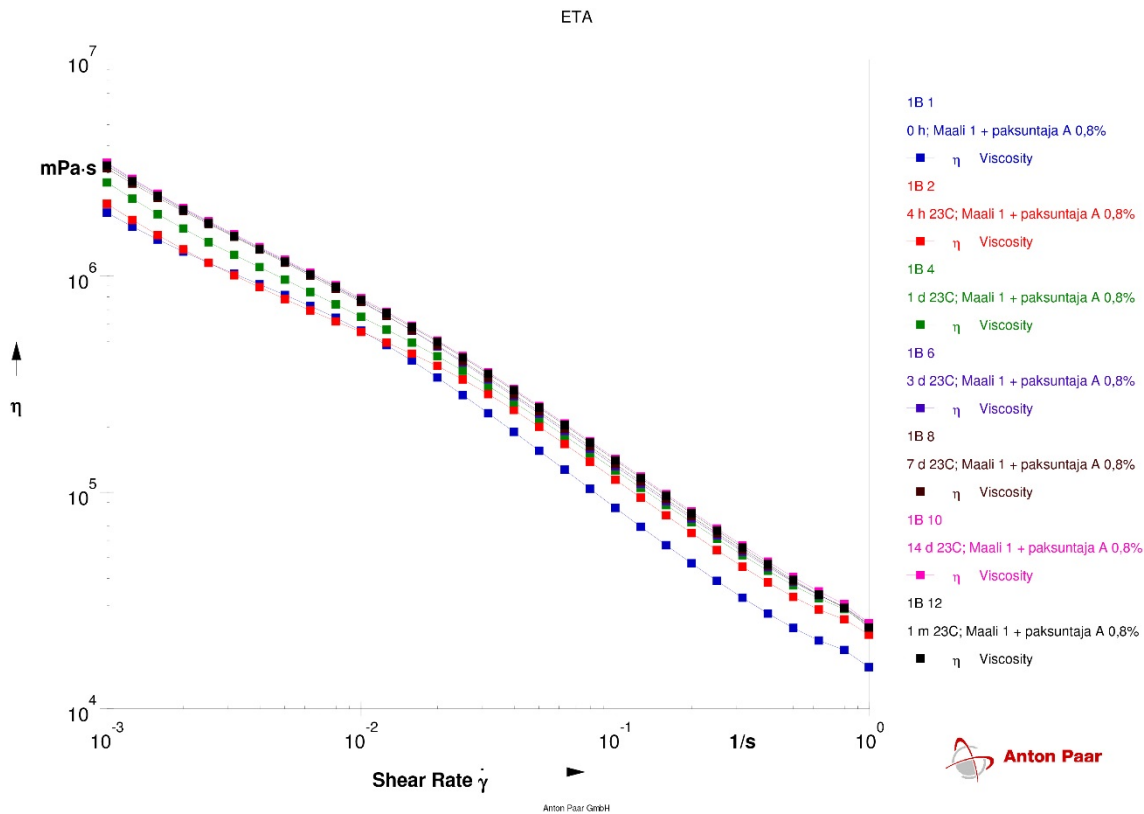


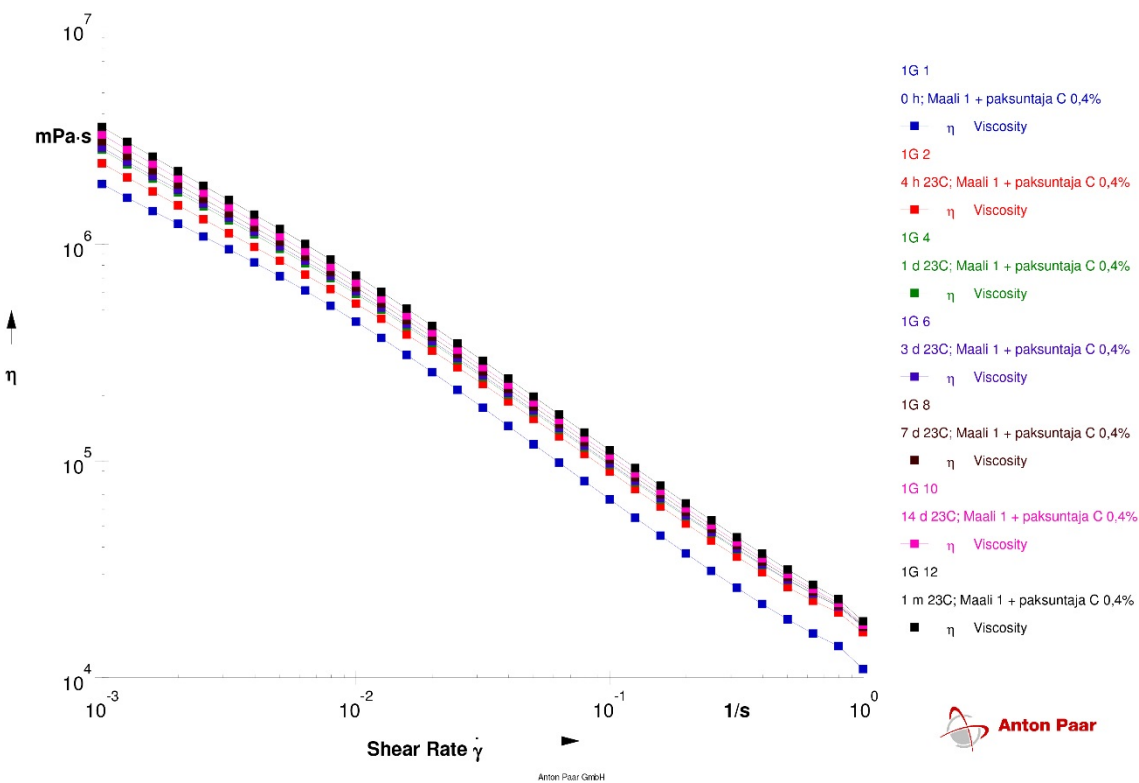
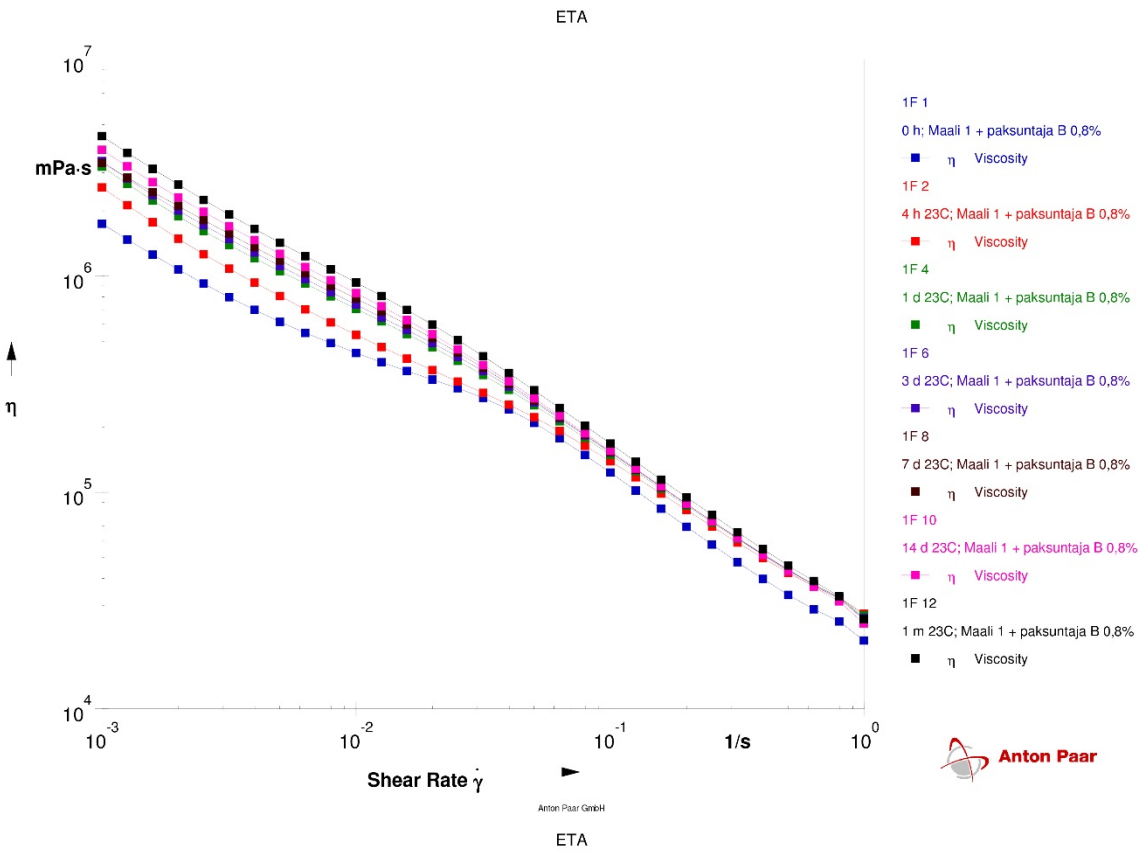


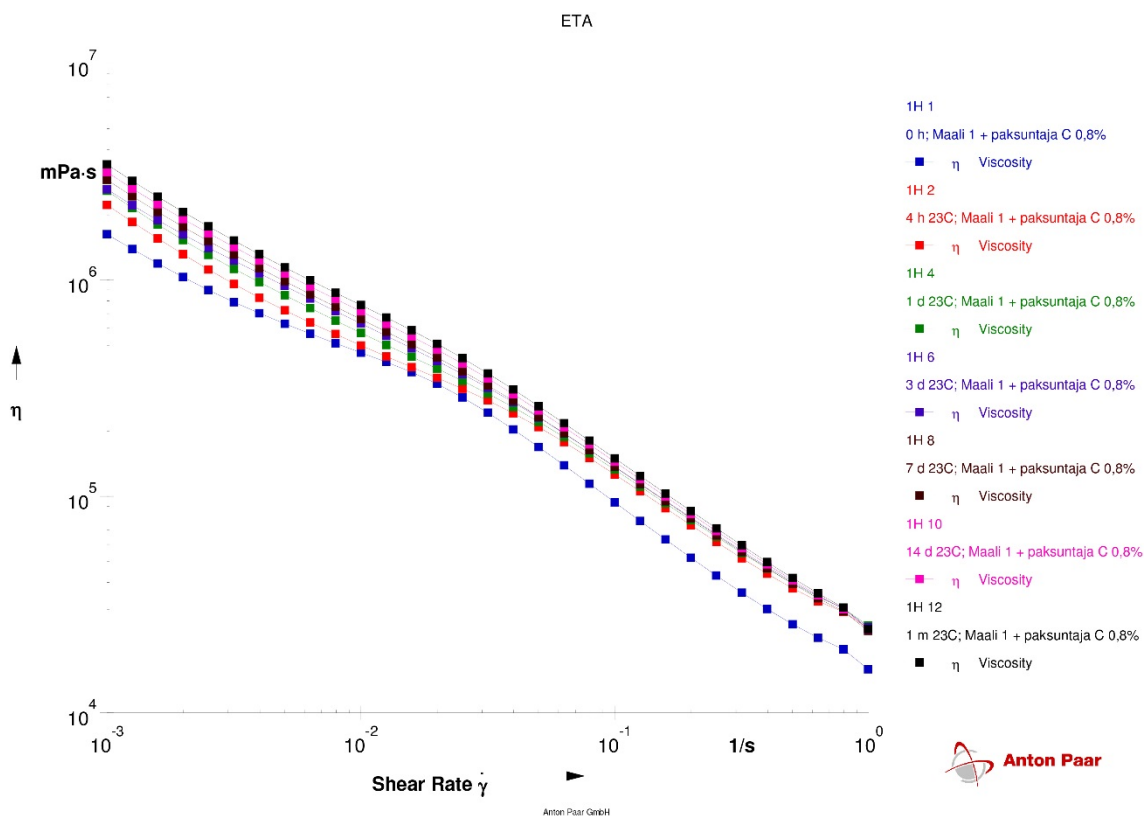


Maali 1 - paksuntajien viskositeettikehitys

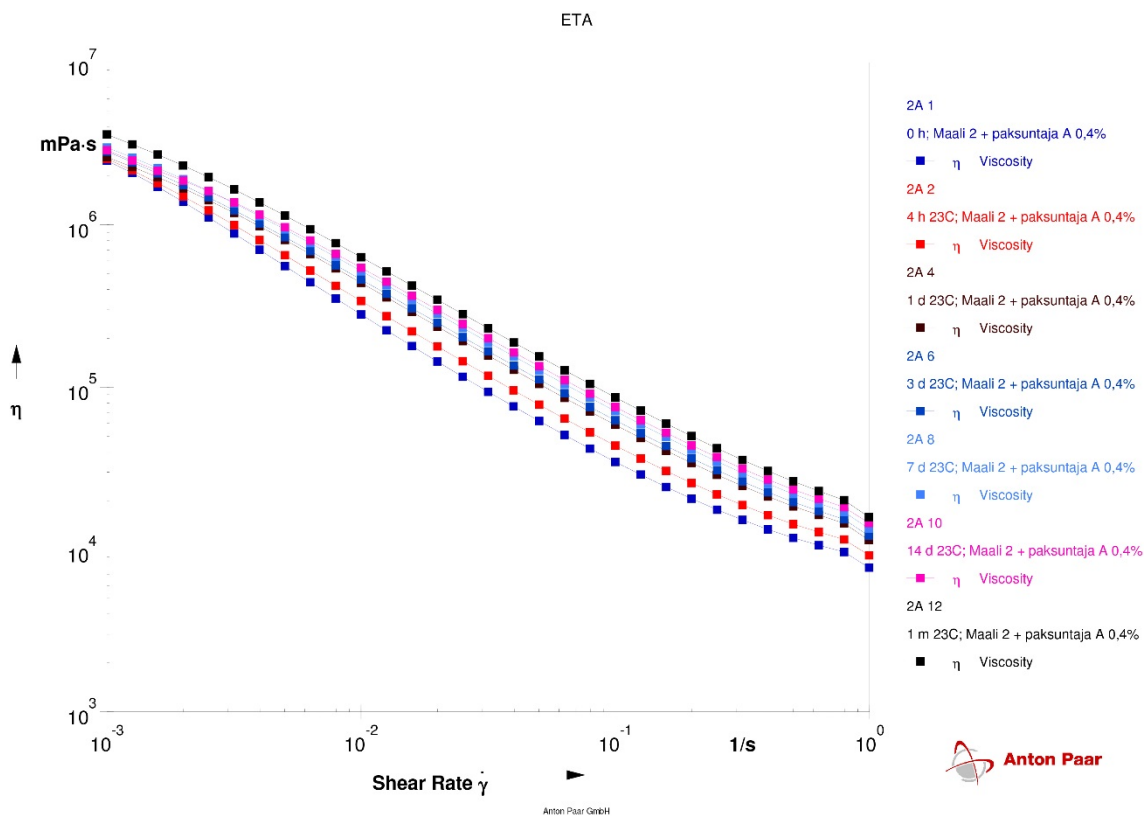
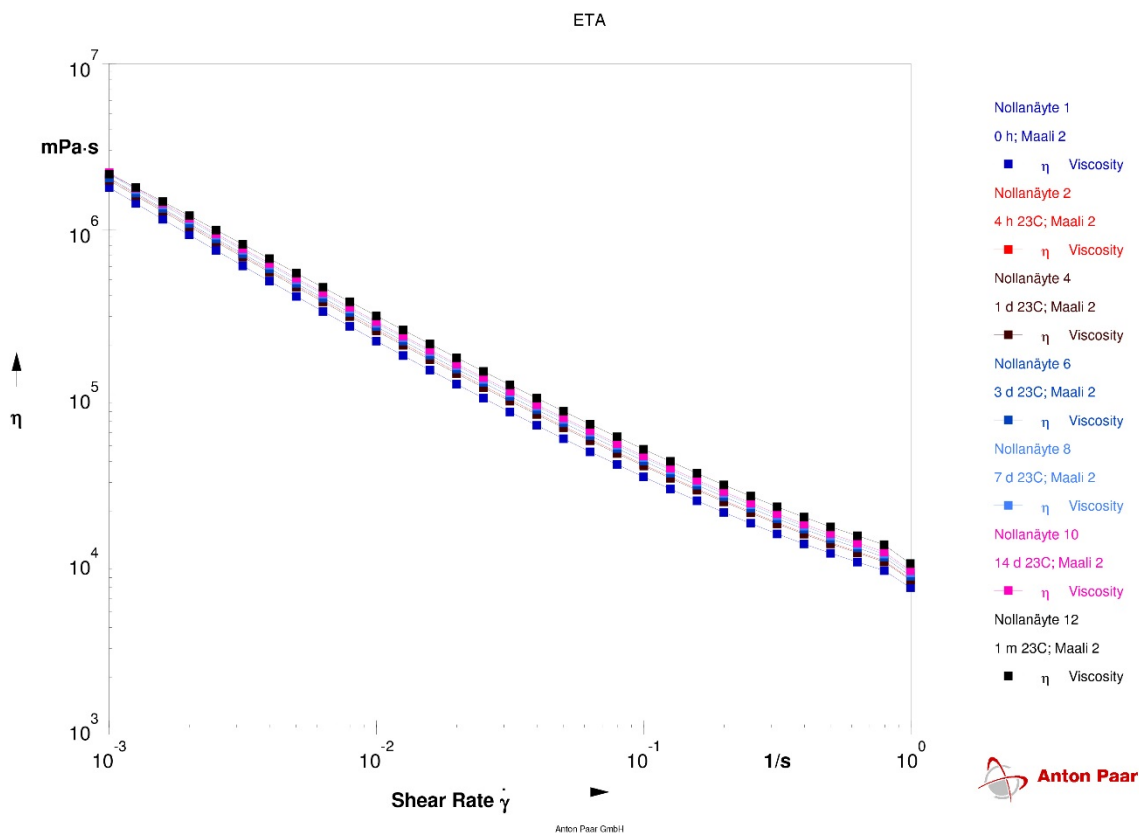


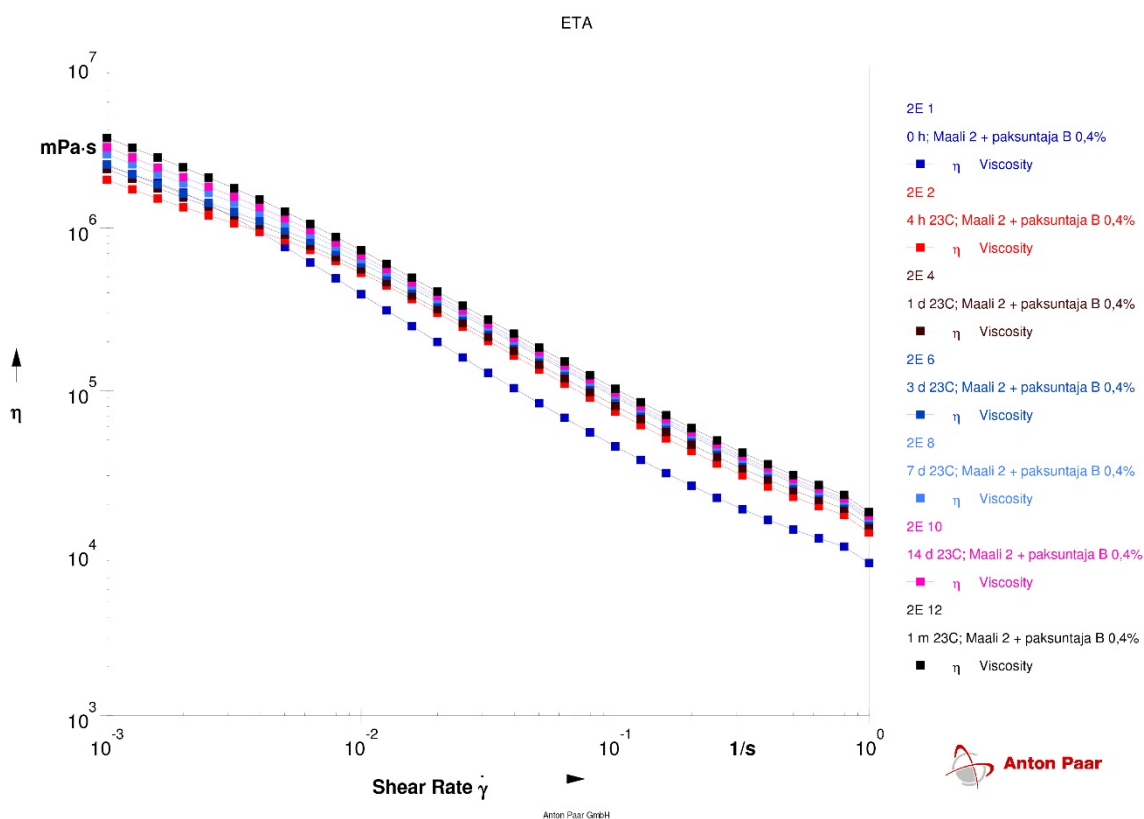
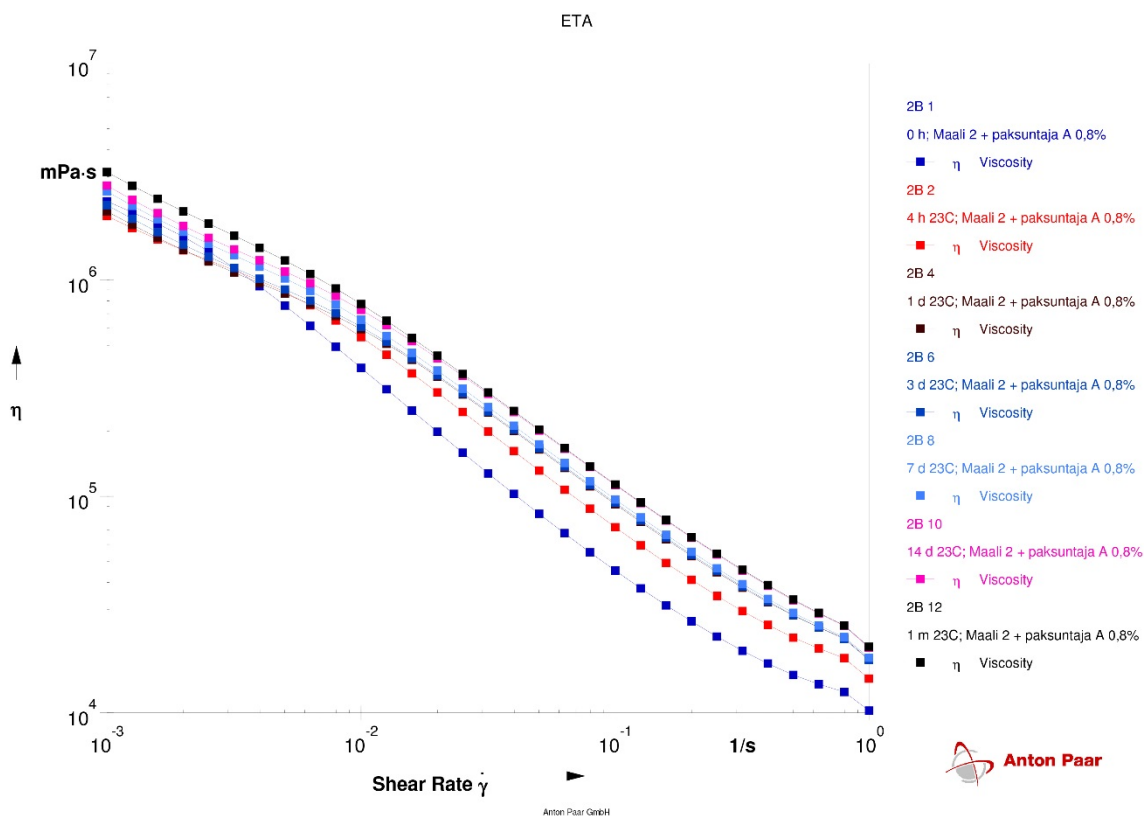


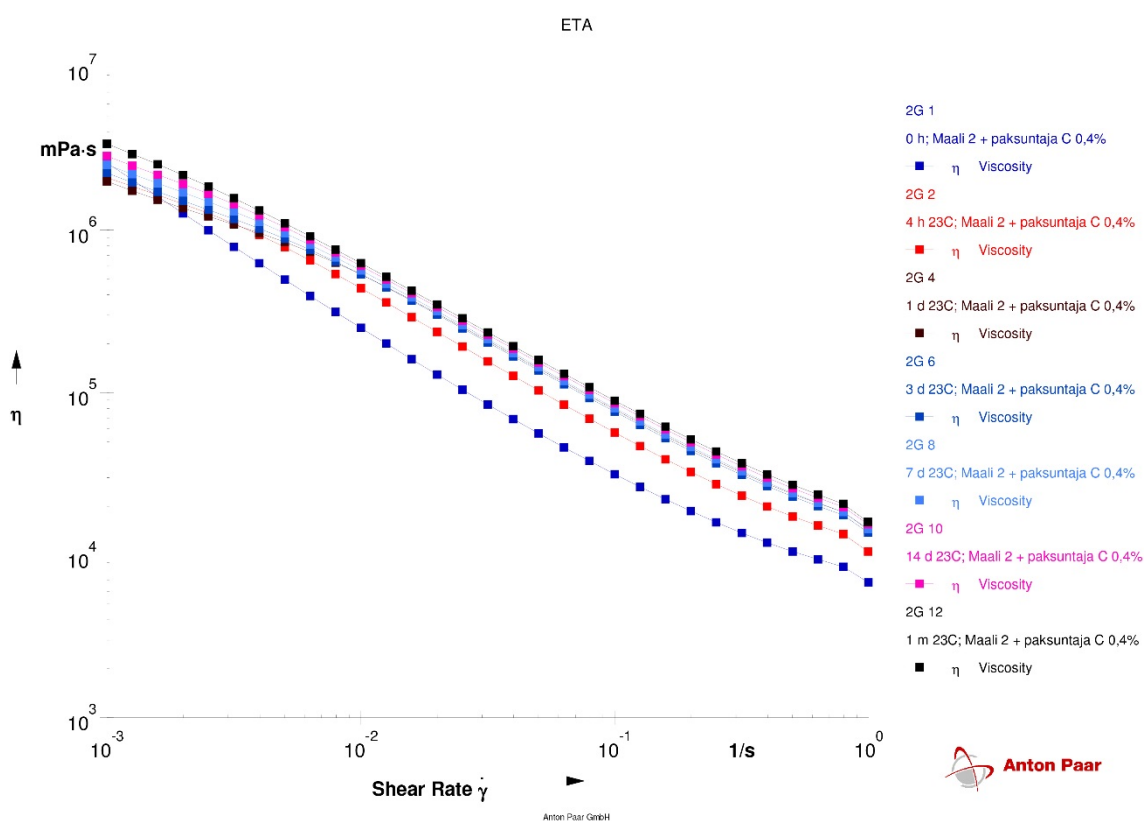
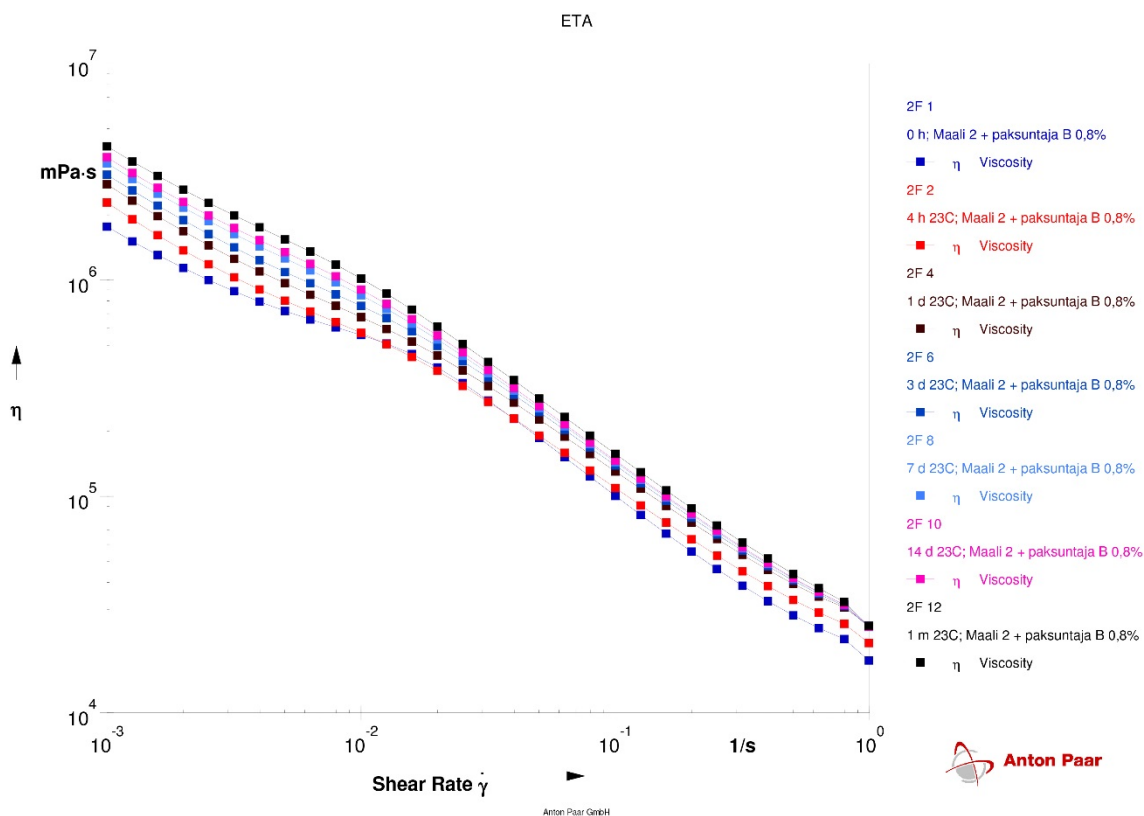


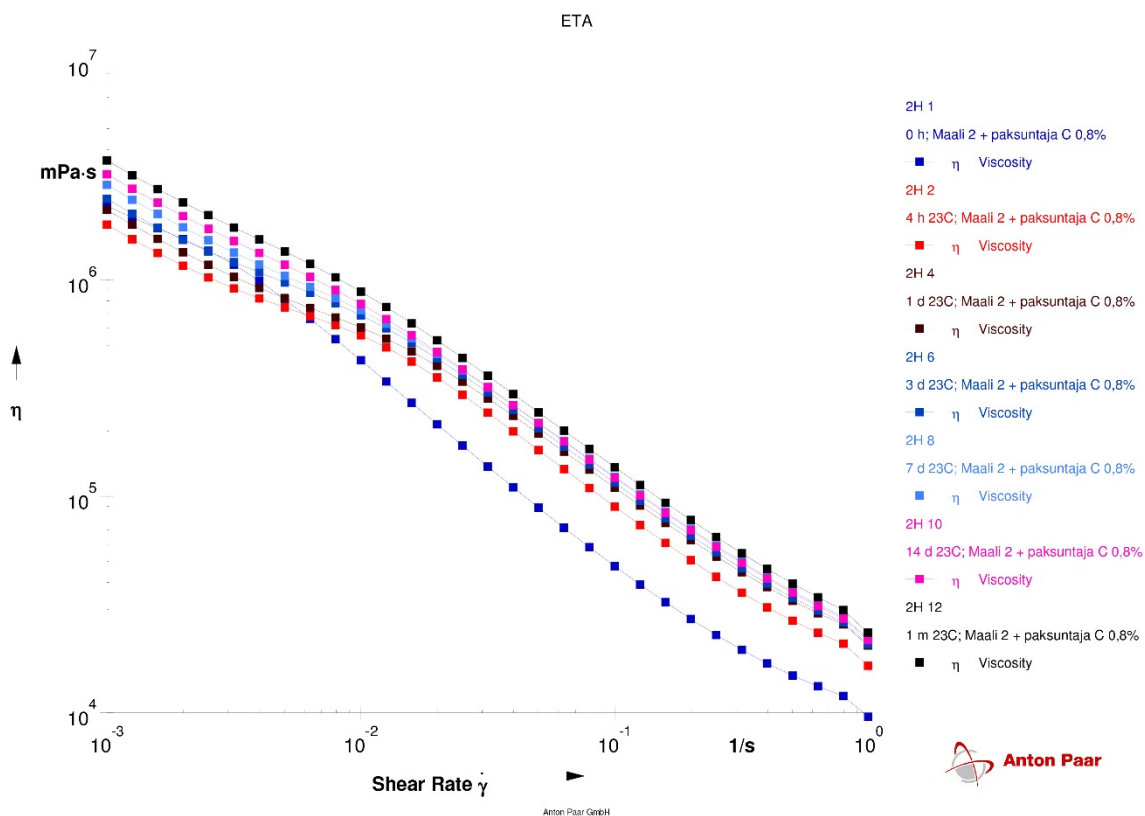


Maali 2 - paksuntajien viskositeettikehitys

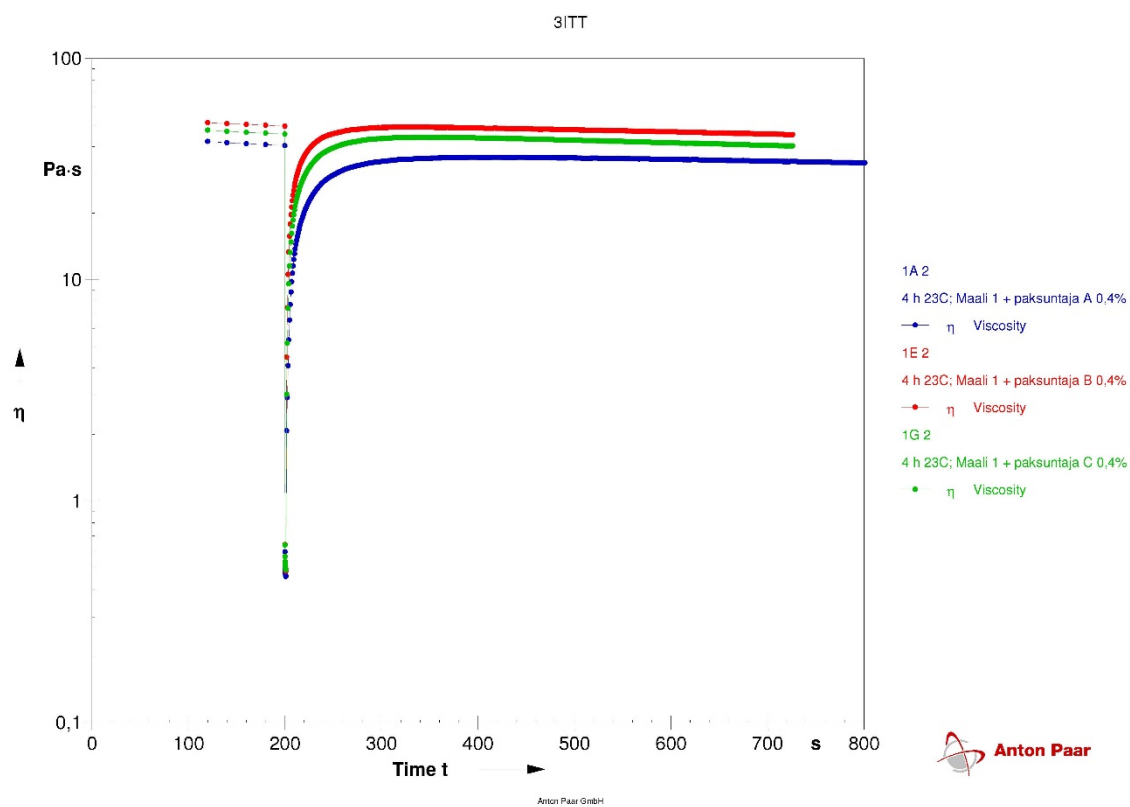
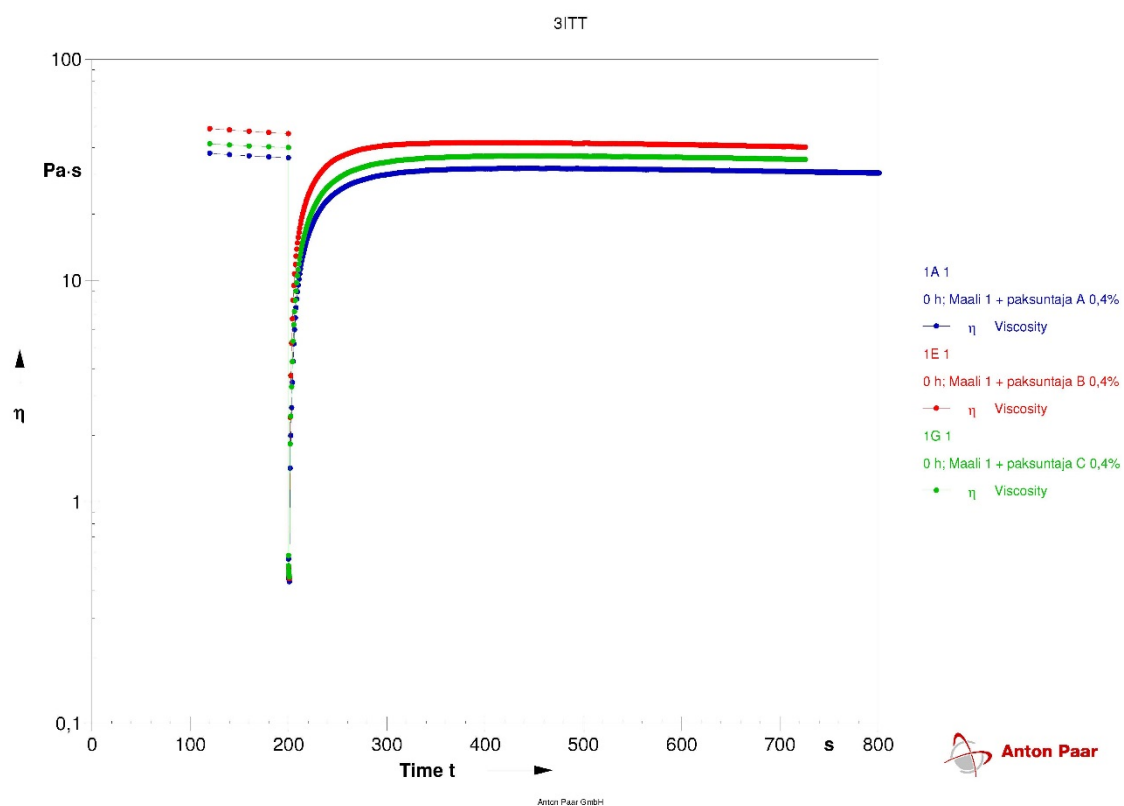


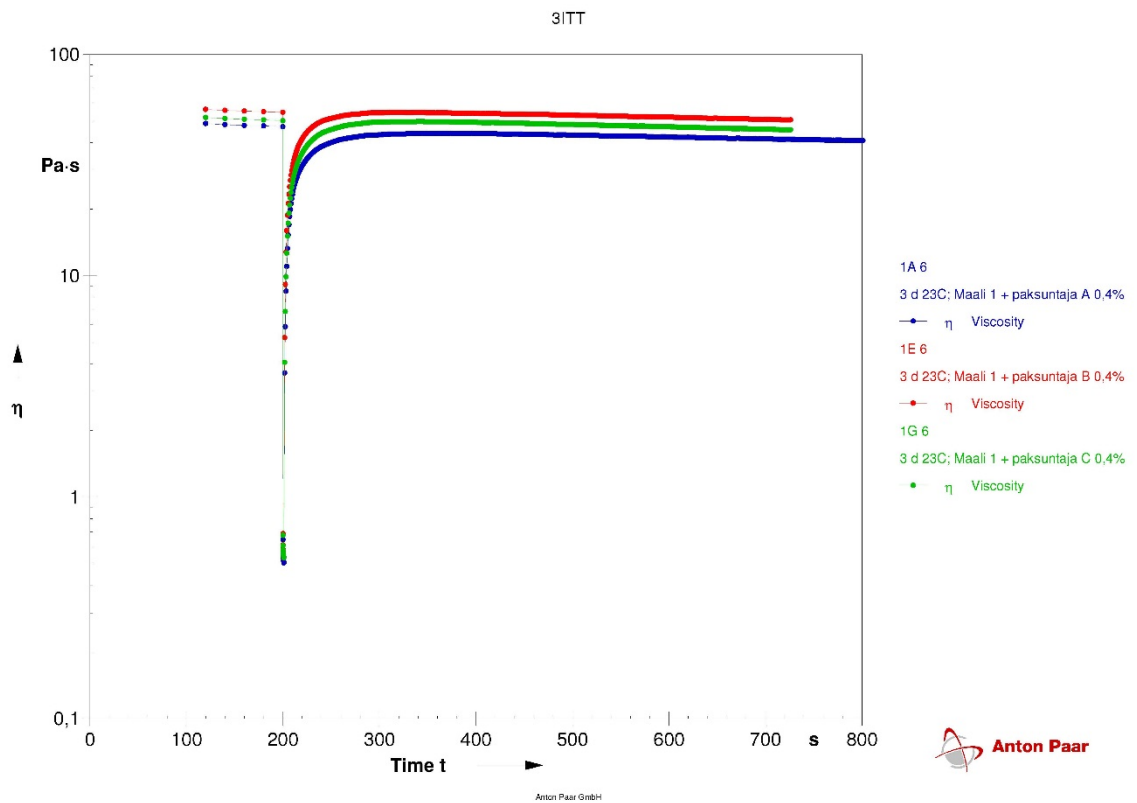
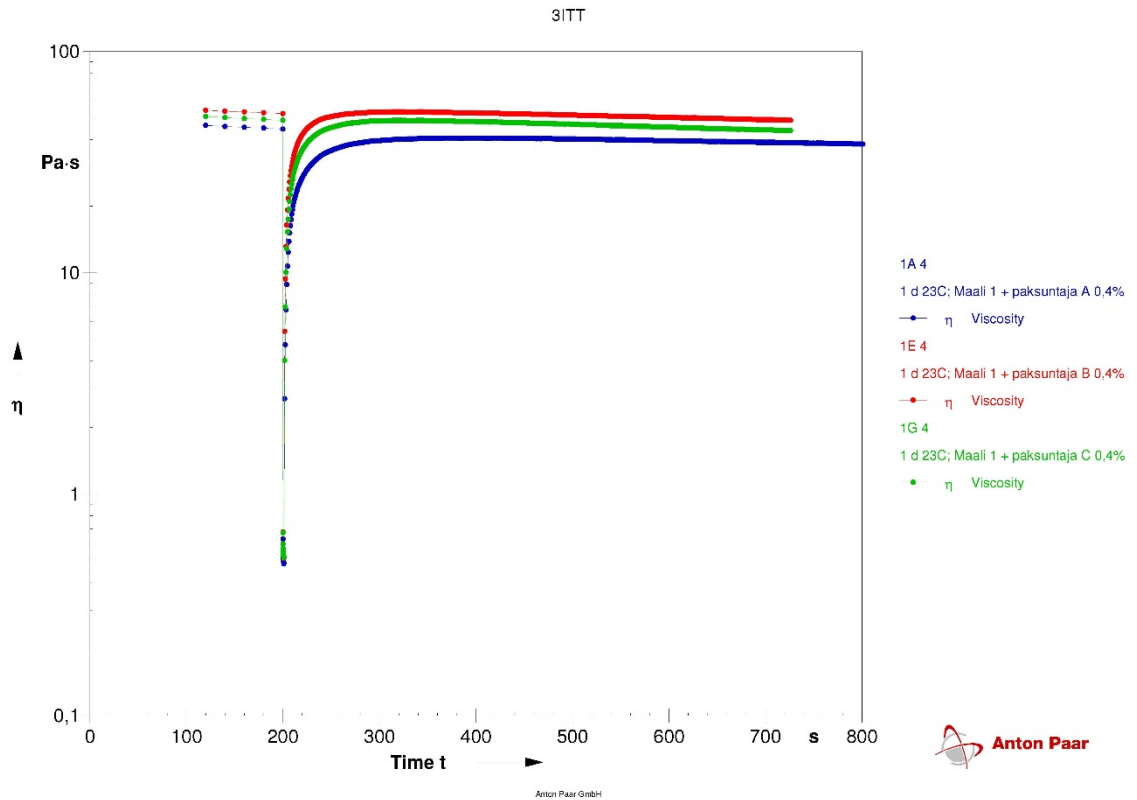


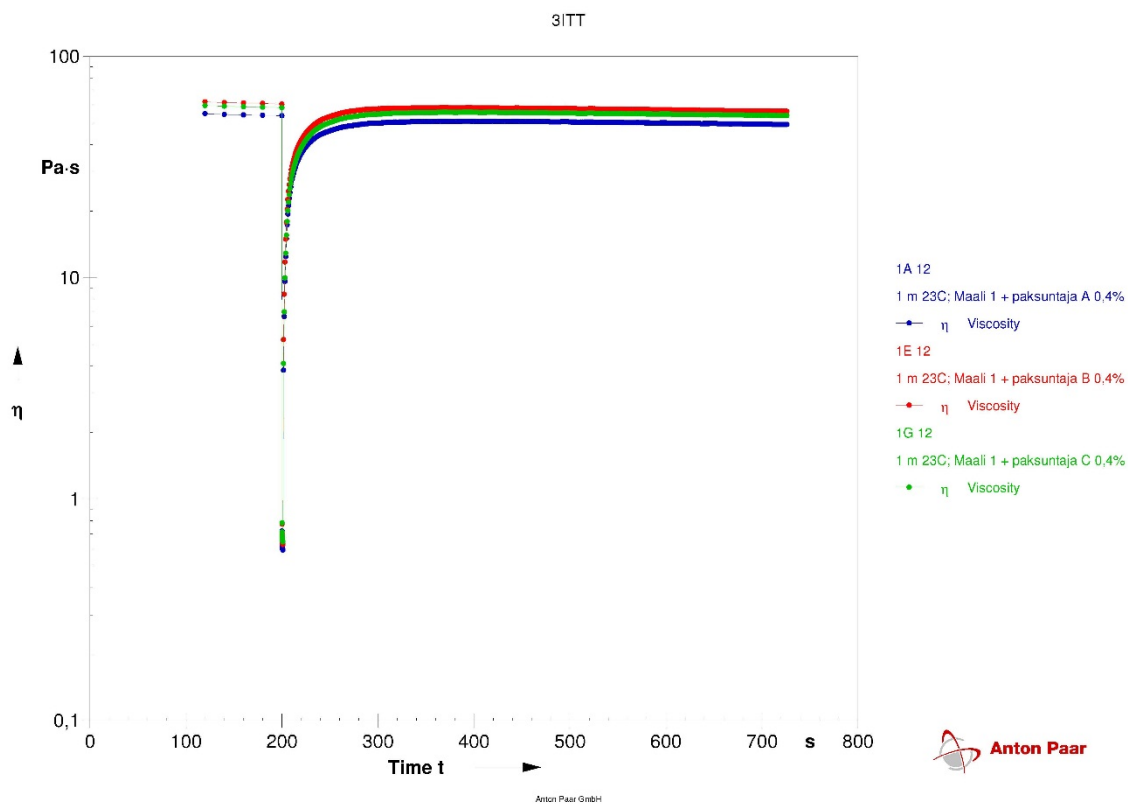
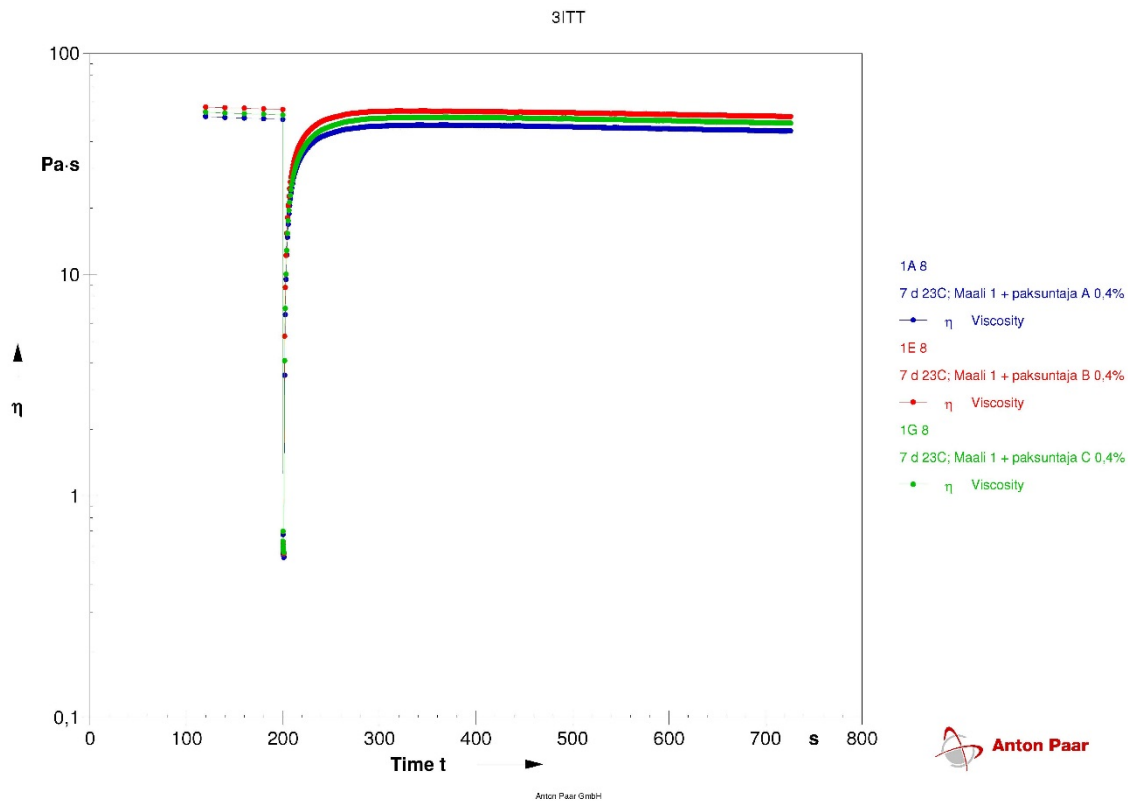




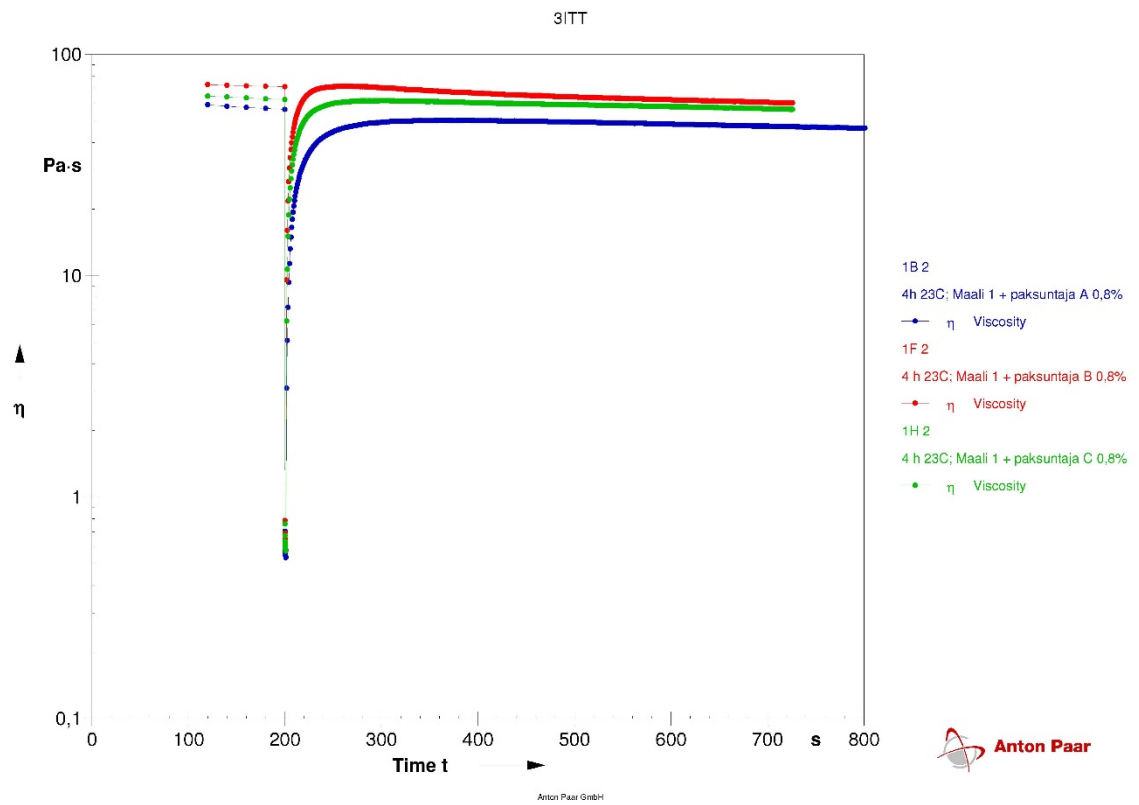
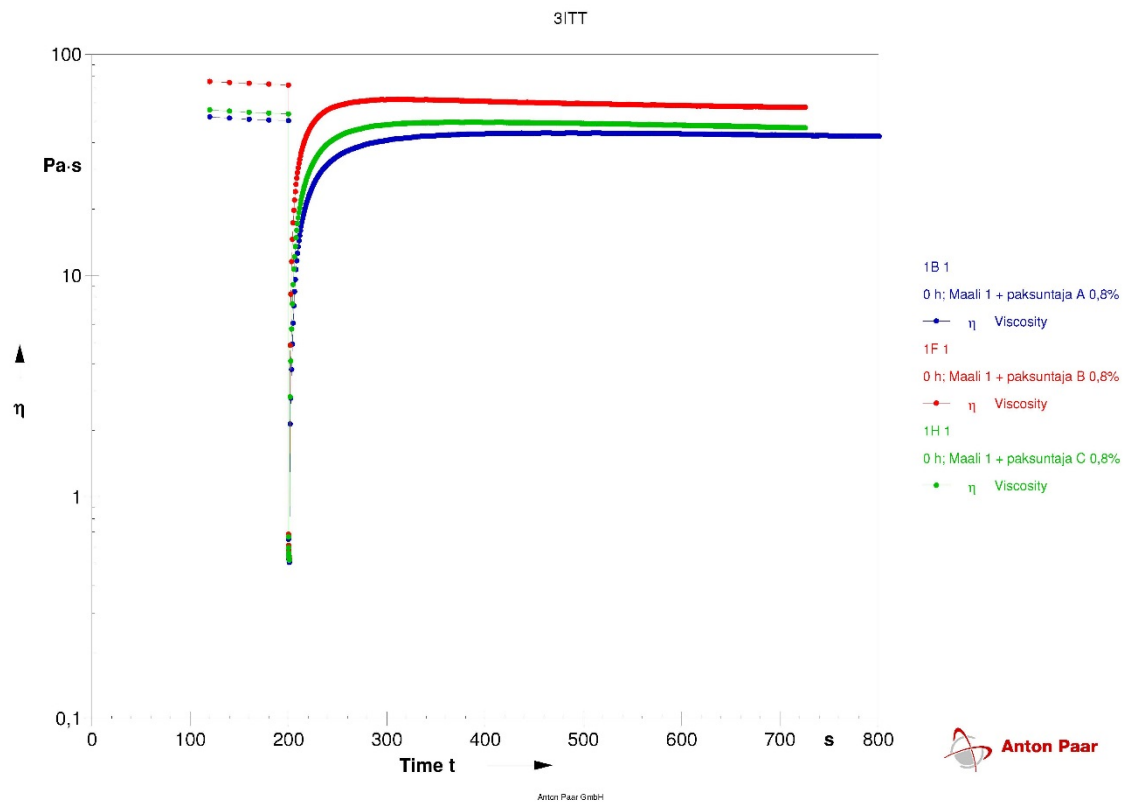
Maali 1 - 0,4 % tiksotropiakuvaajat

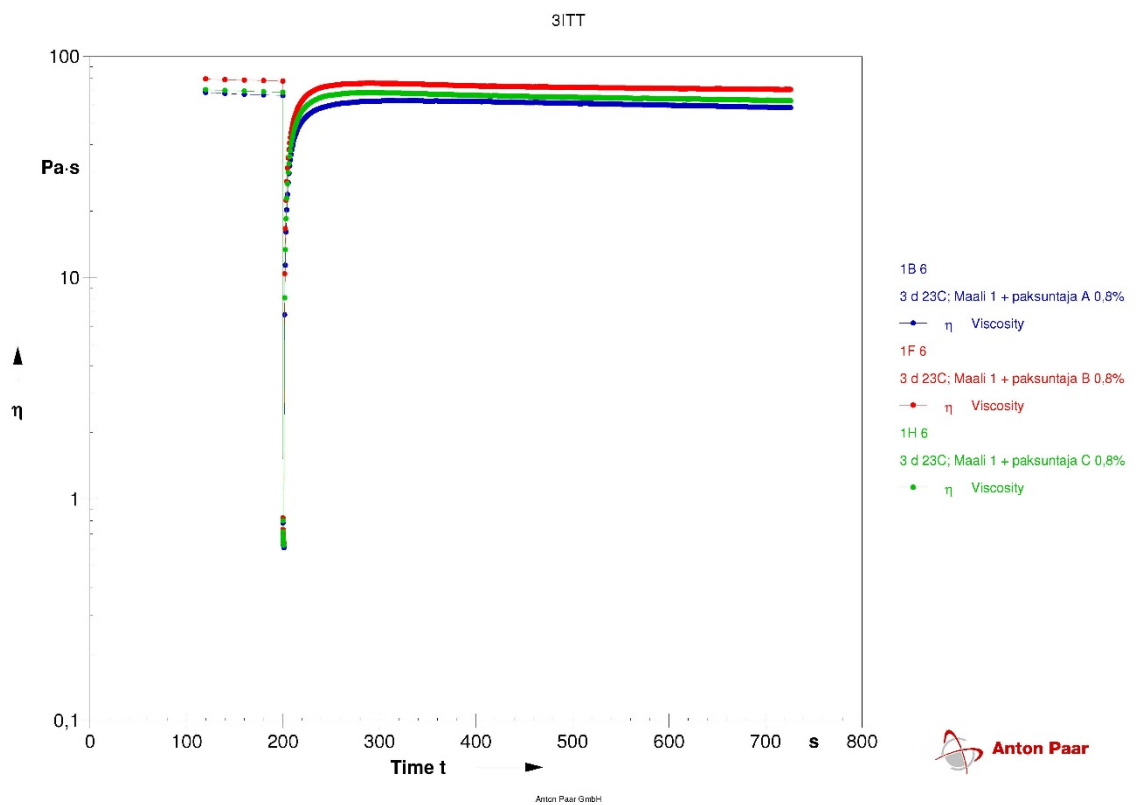
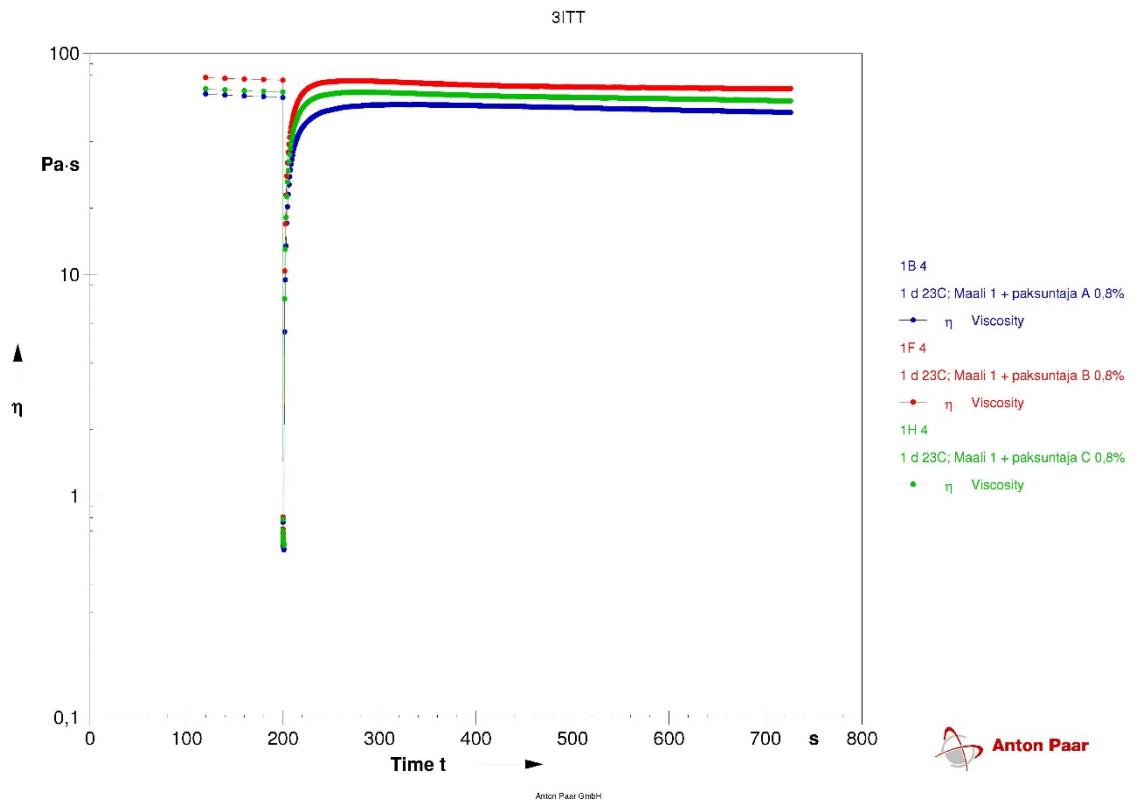


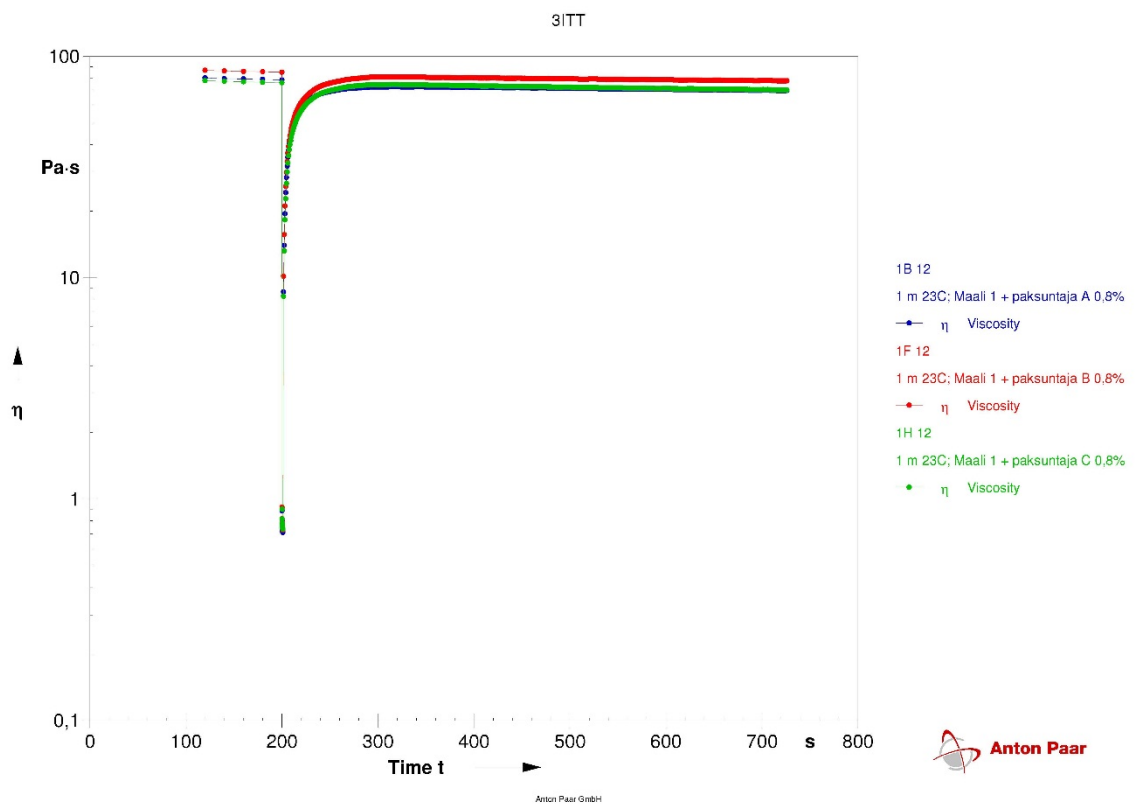
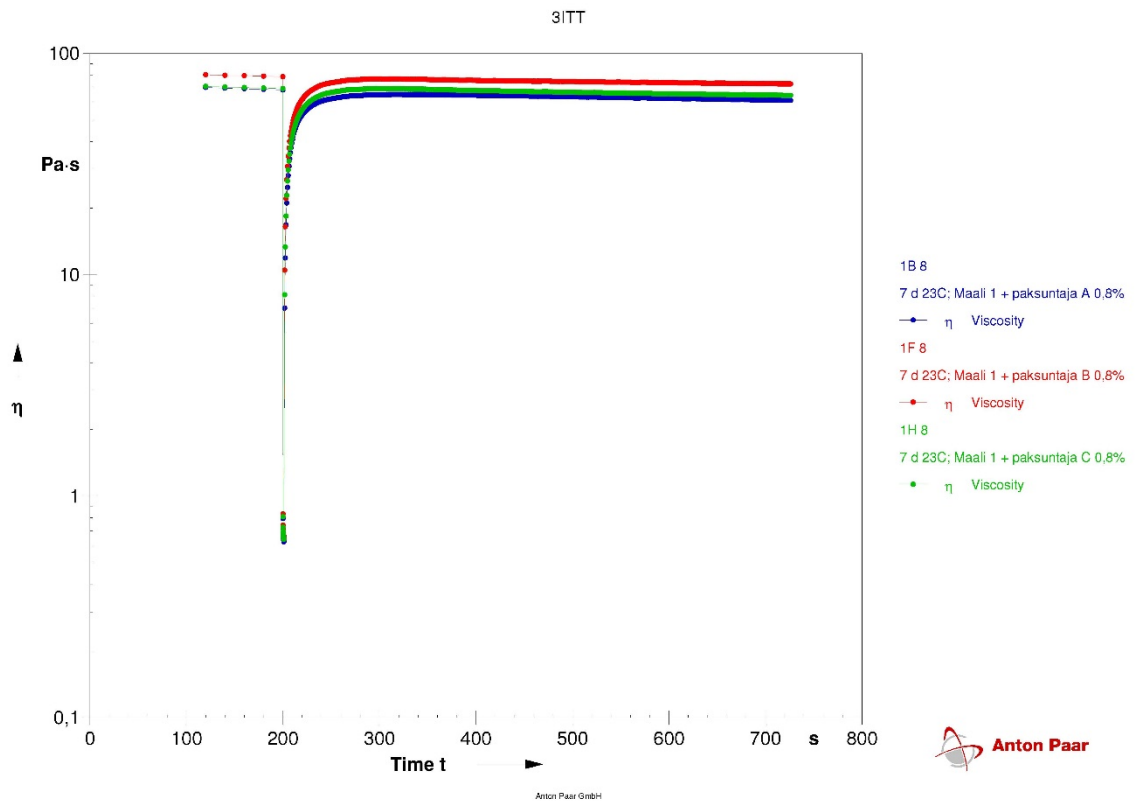




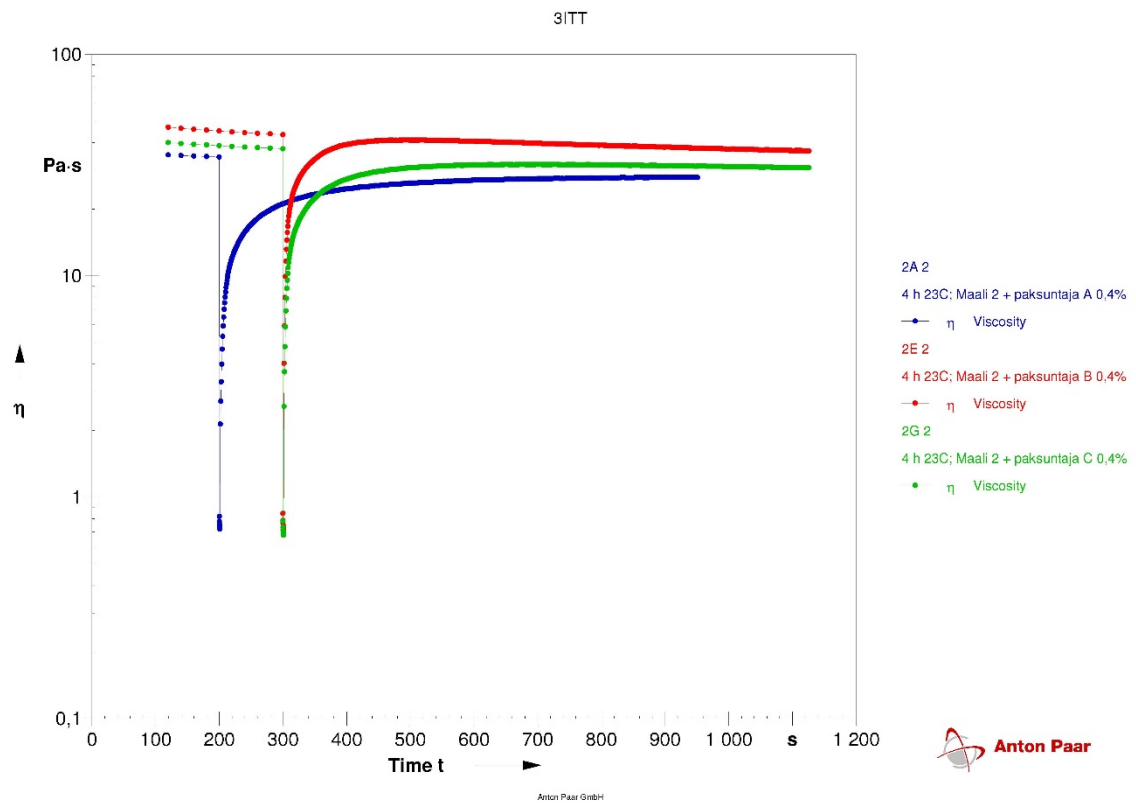
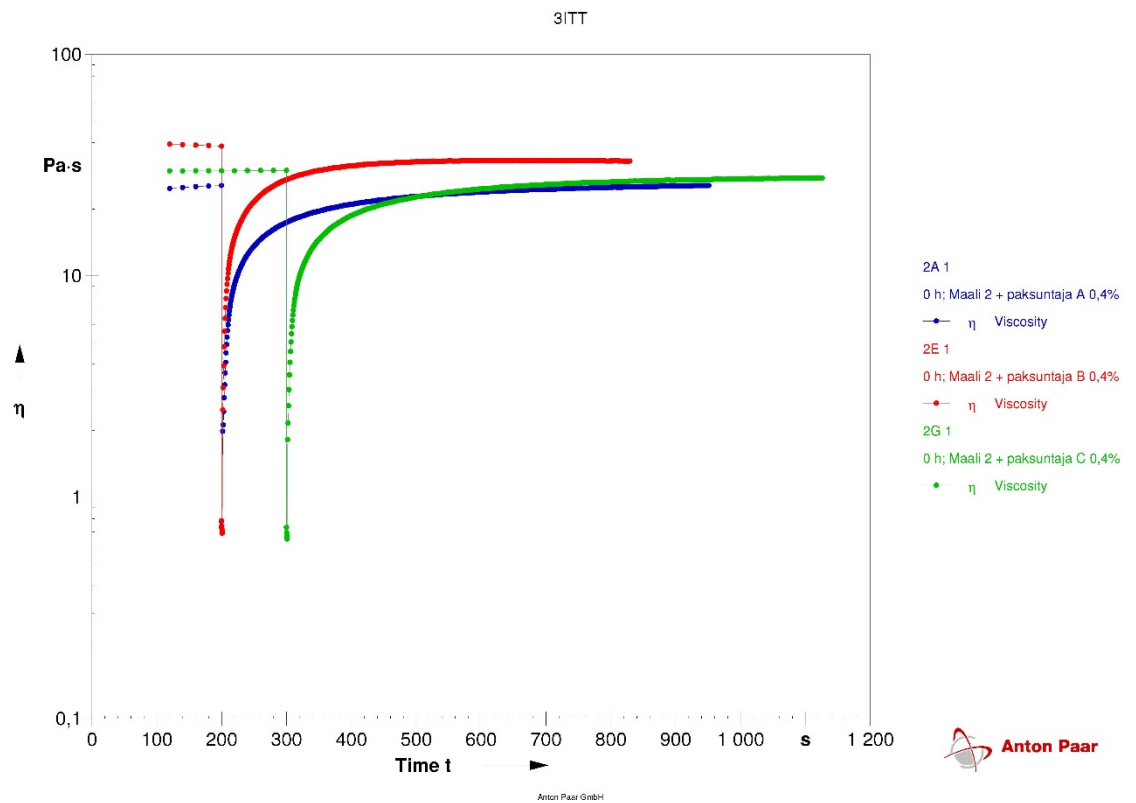
Maali 1 - 0,8 % tiksotropiakuvaajat

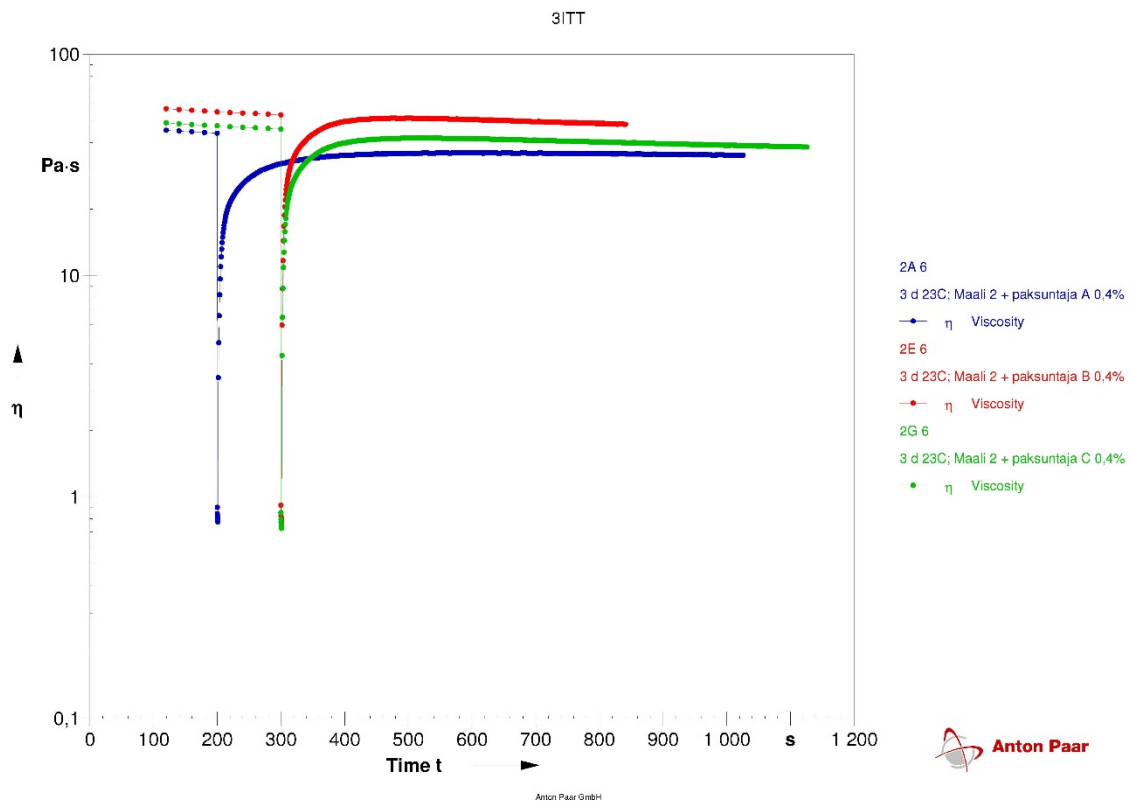
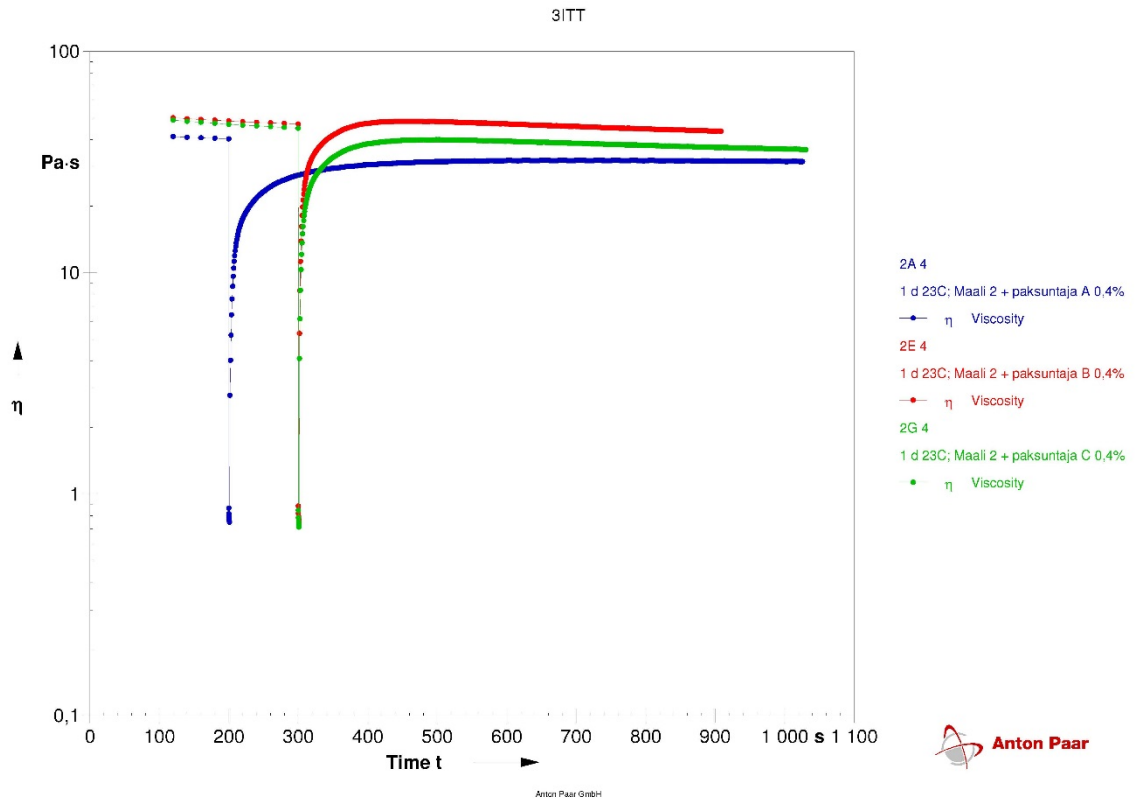


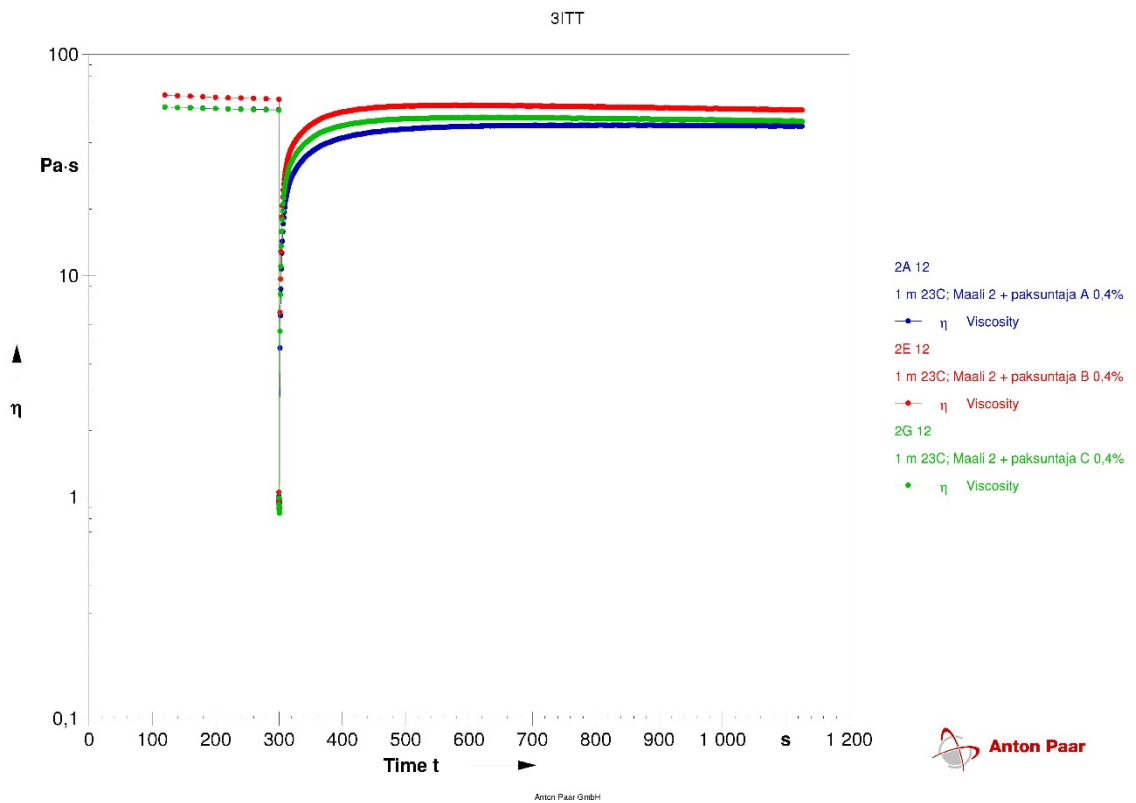
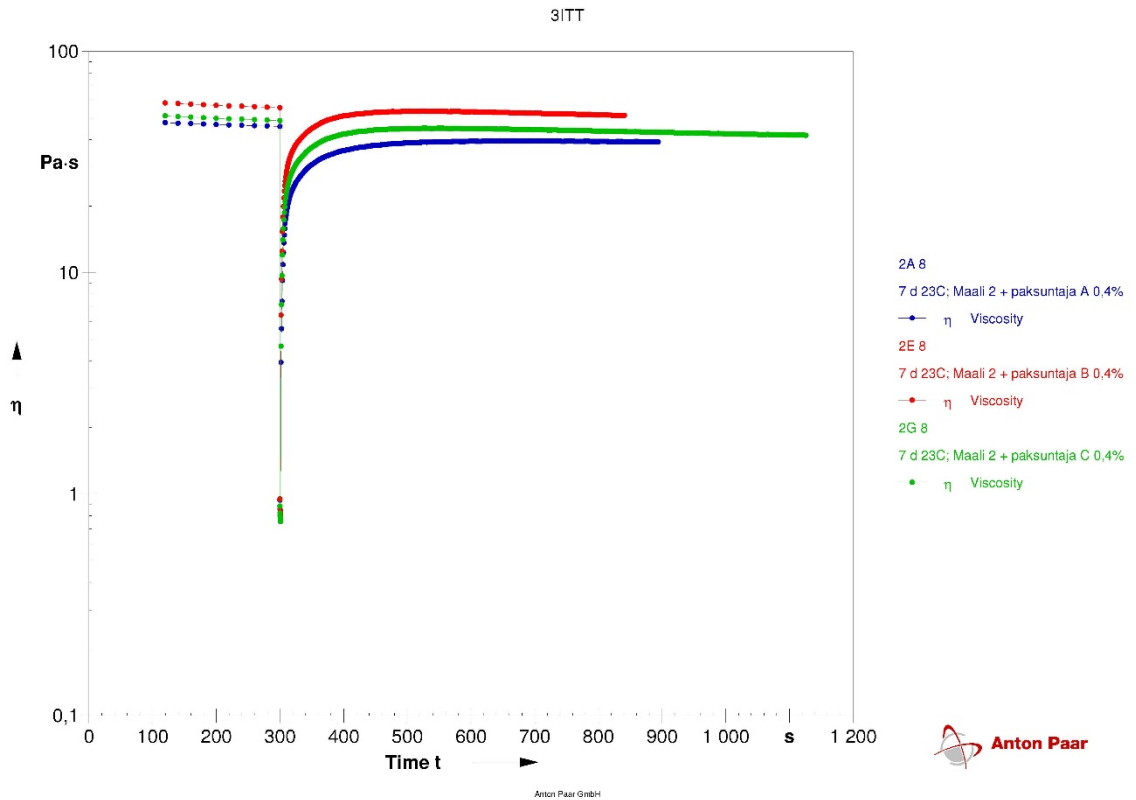




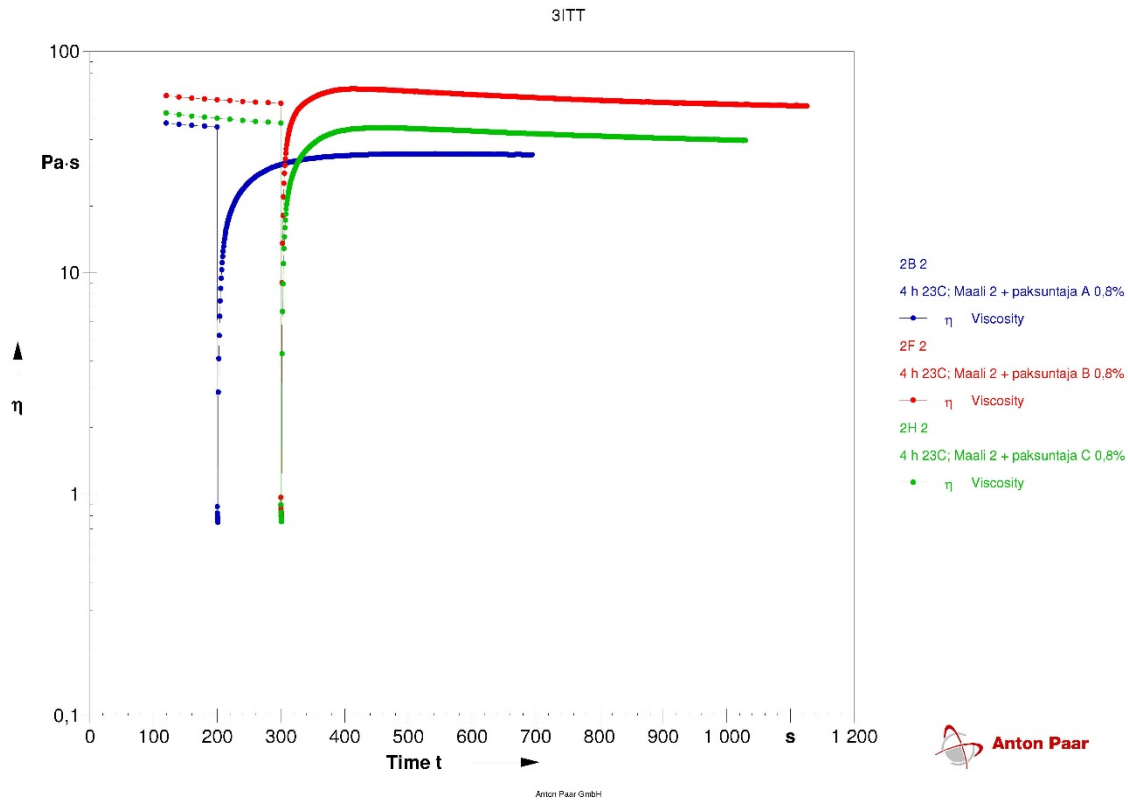
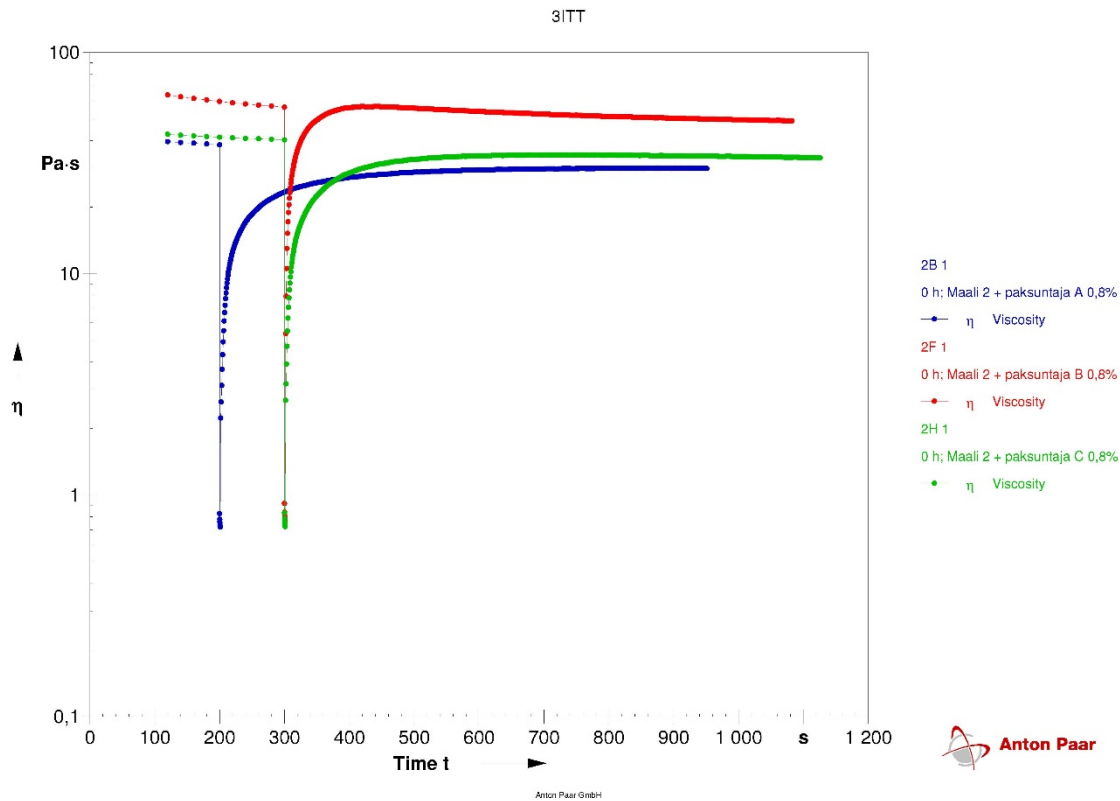
Maali 2 - 0,4 % tiksotropiakuvaajat

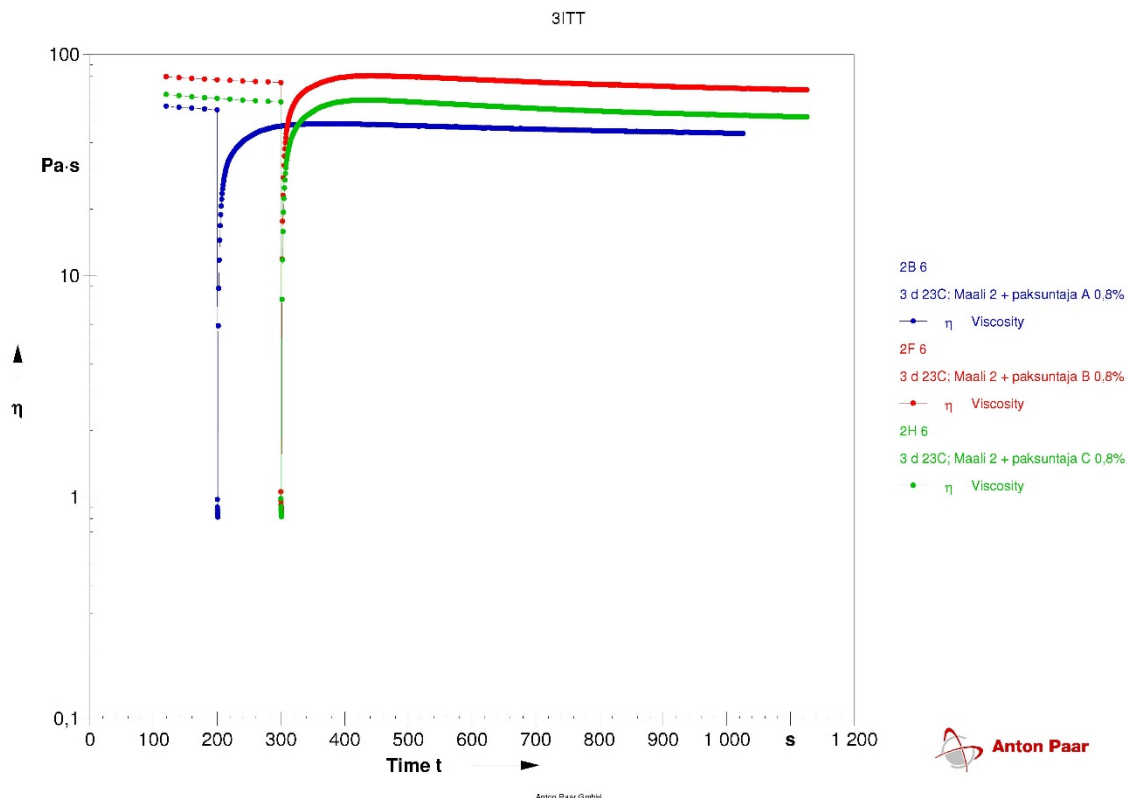
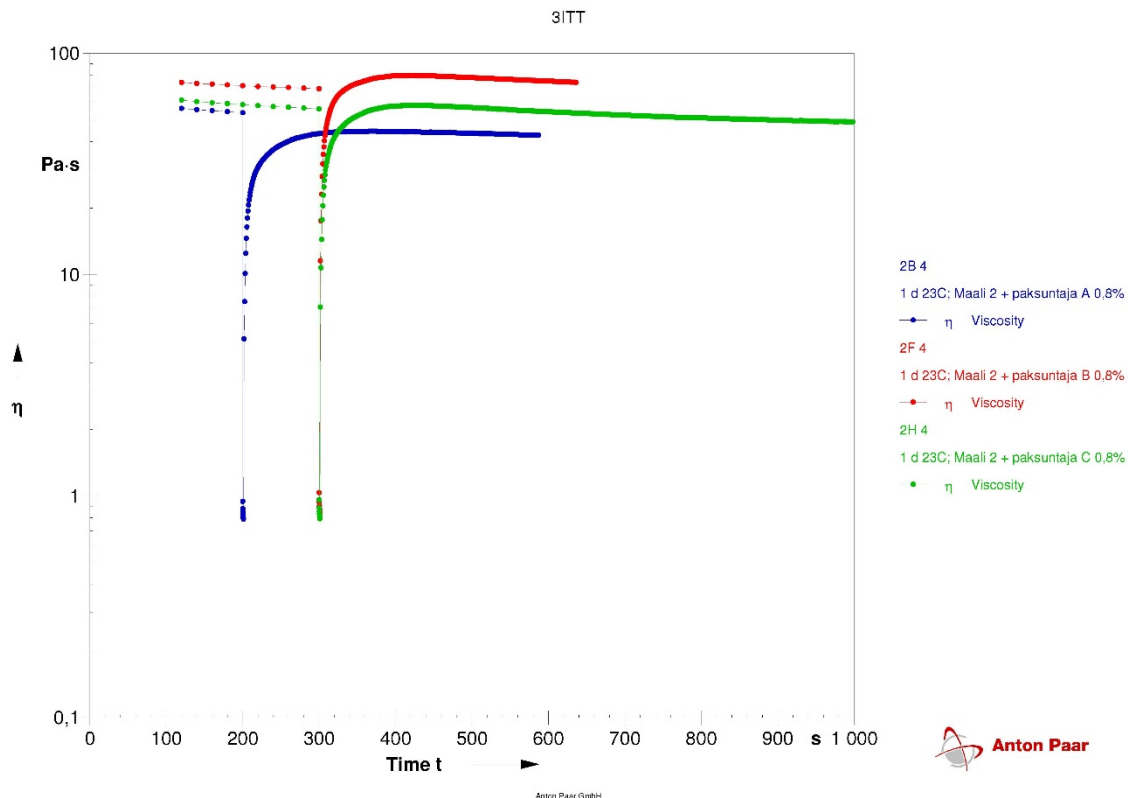


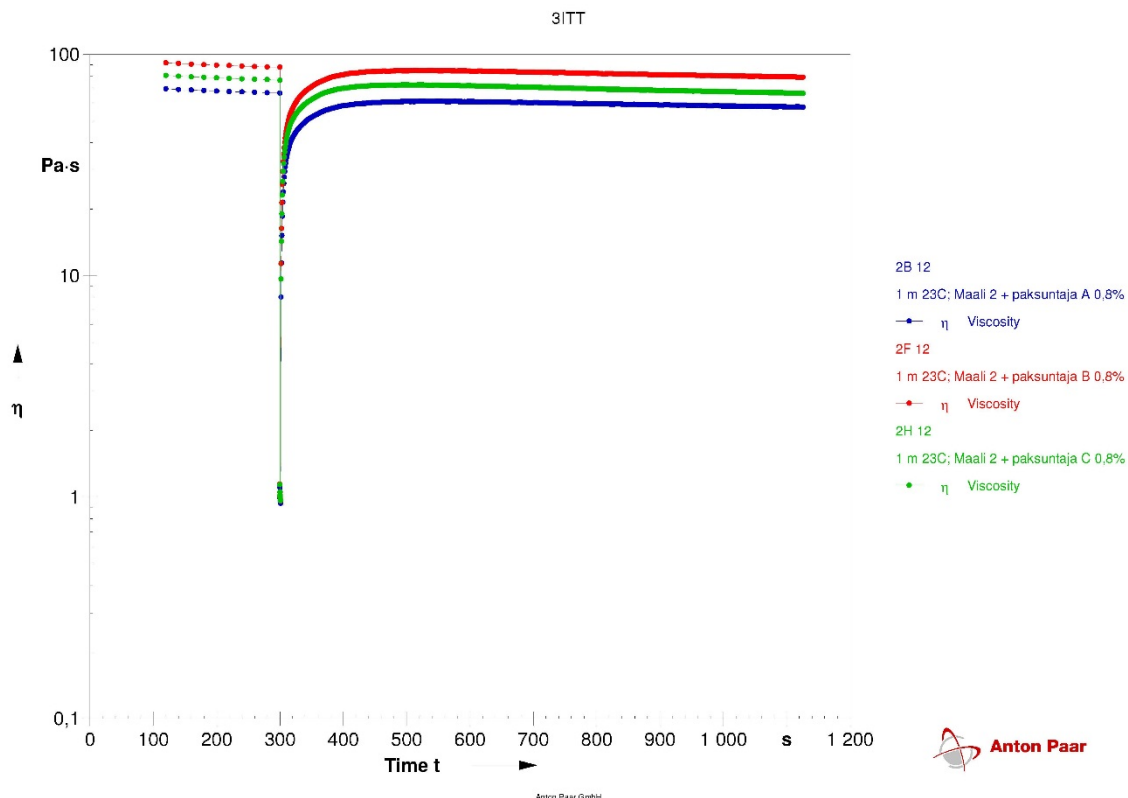
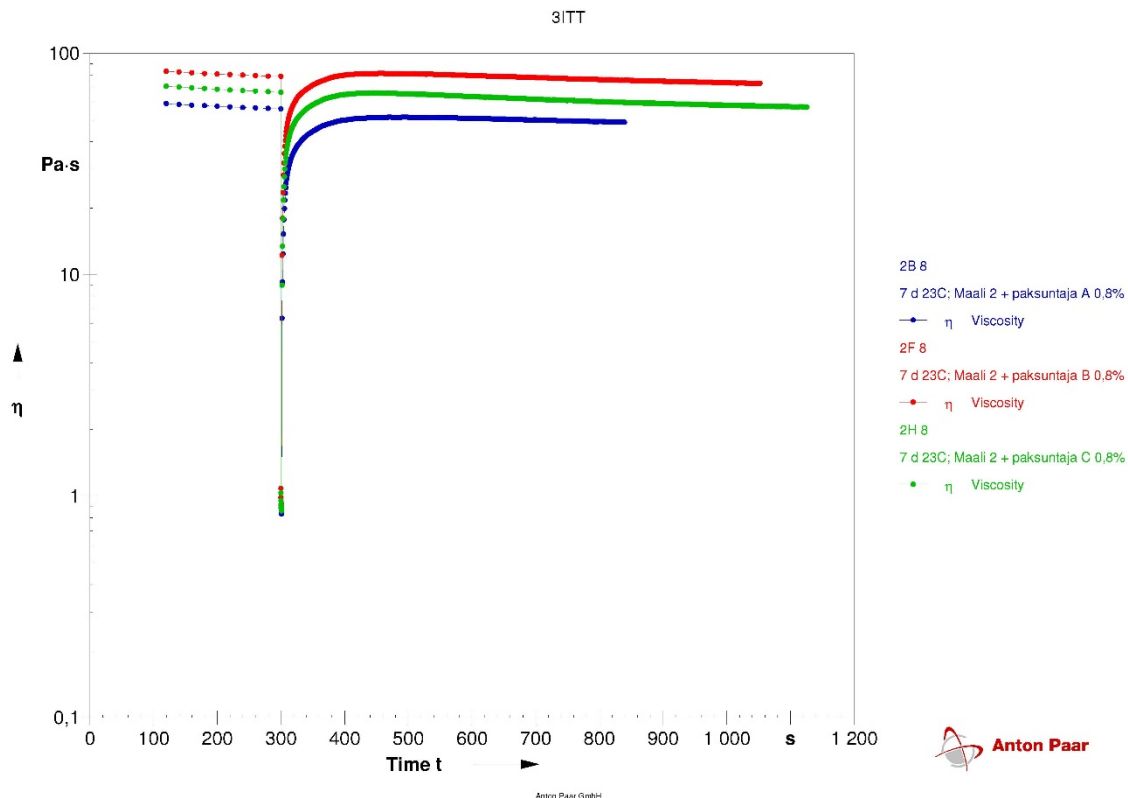




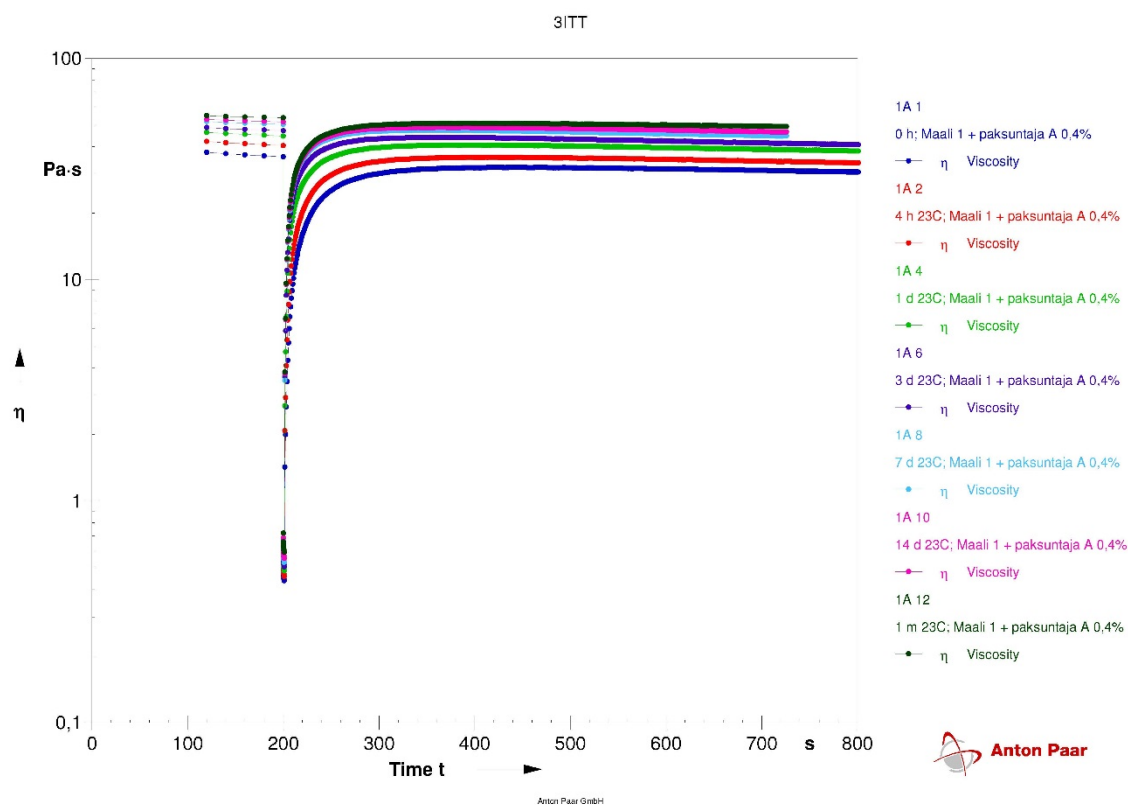
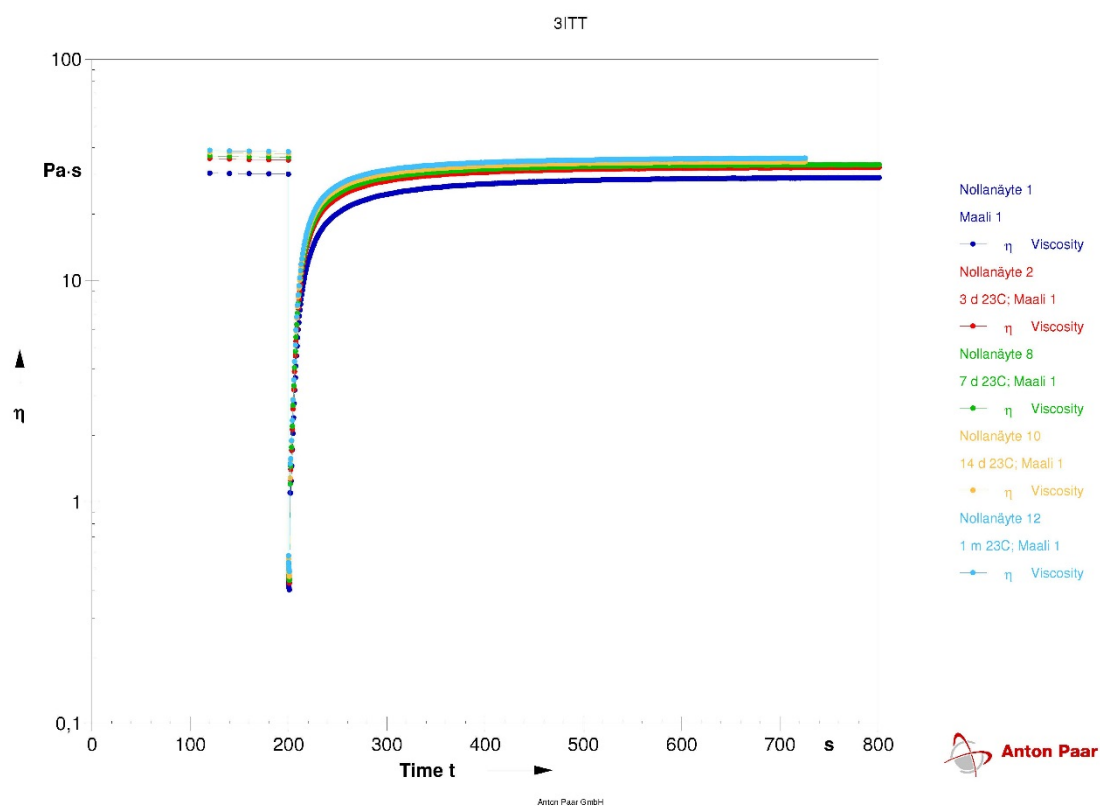
Maali 2 - 0,8 % tiksotropiakuvaajat

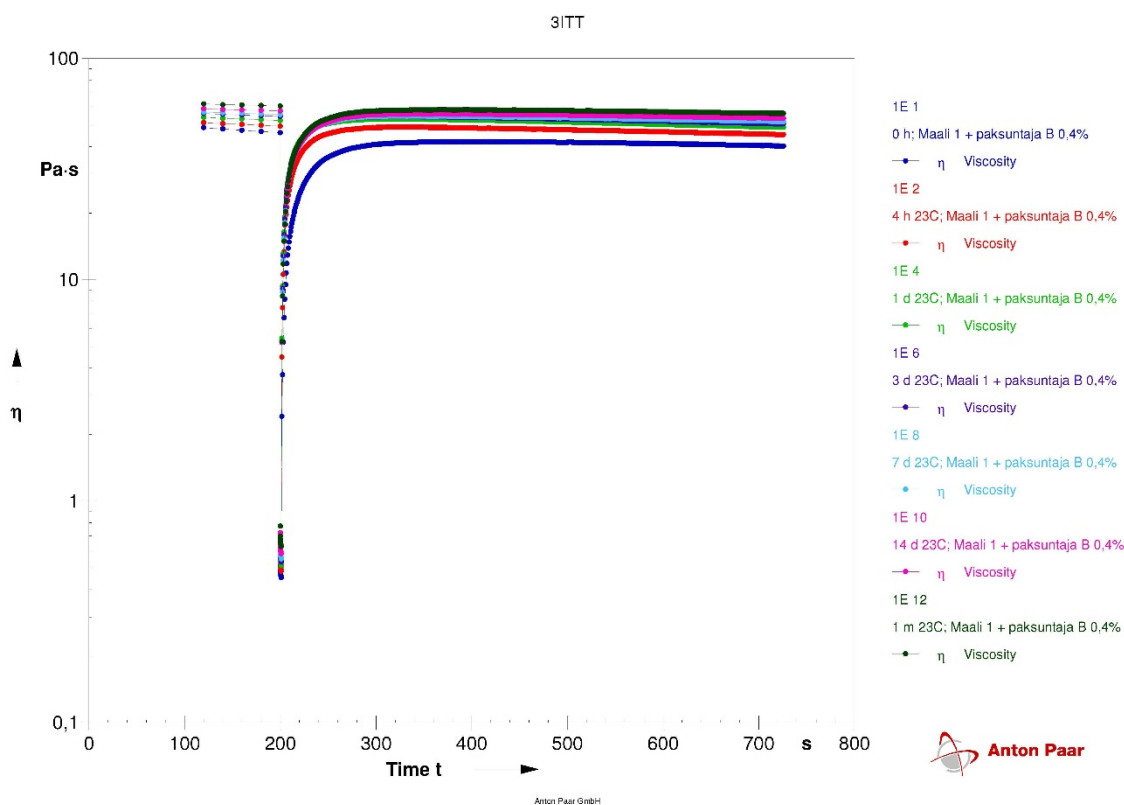
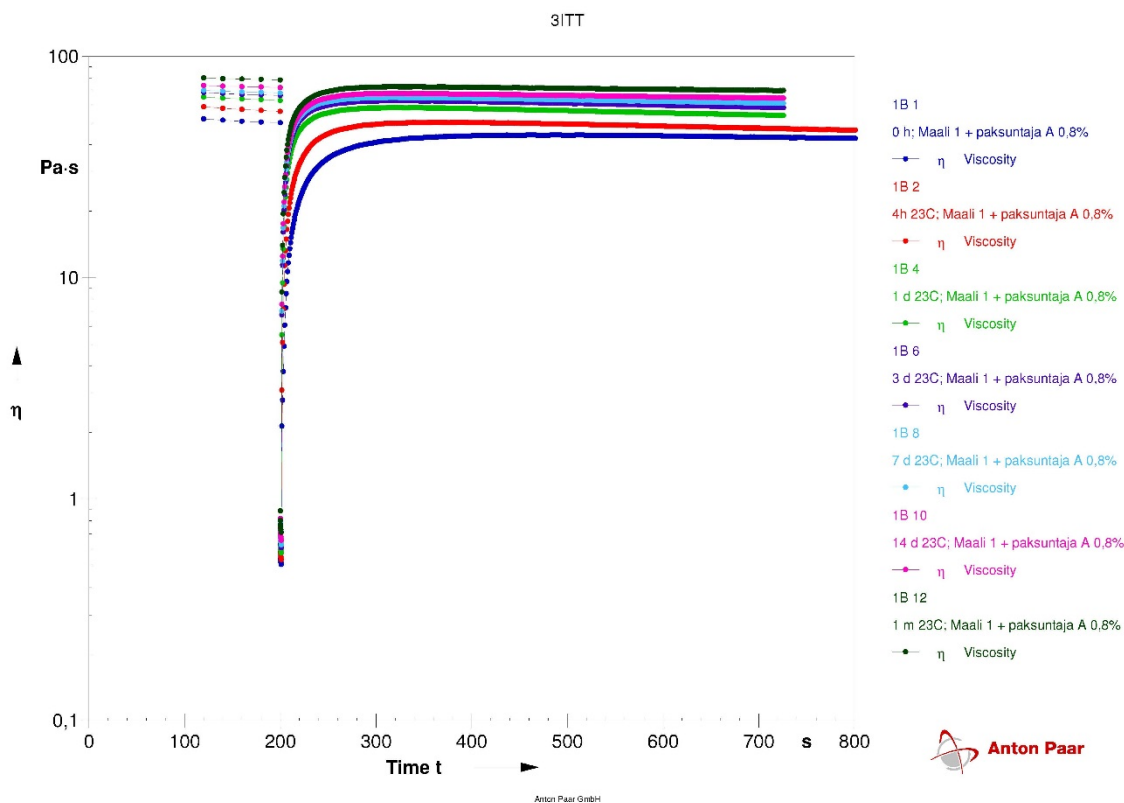


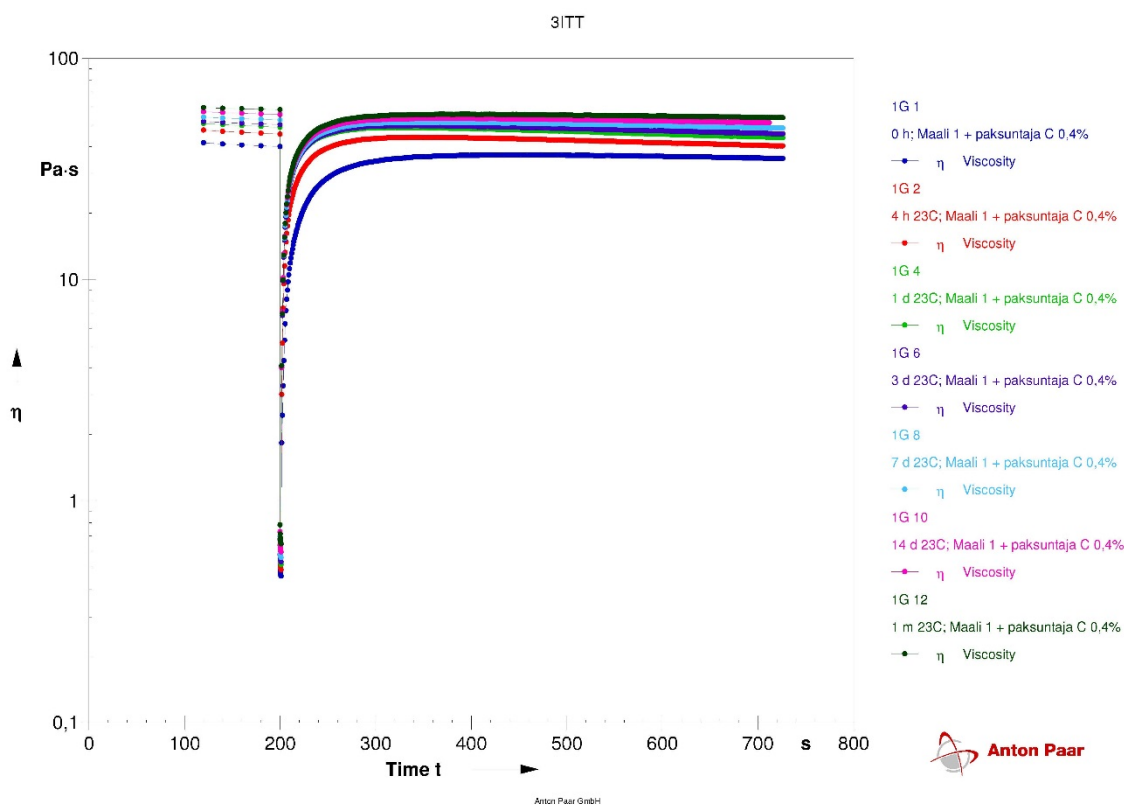
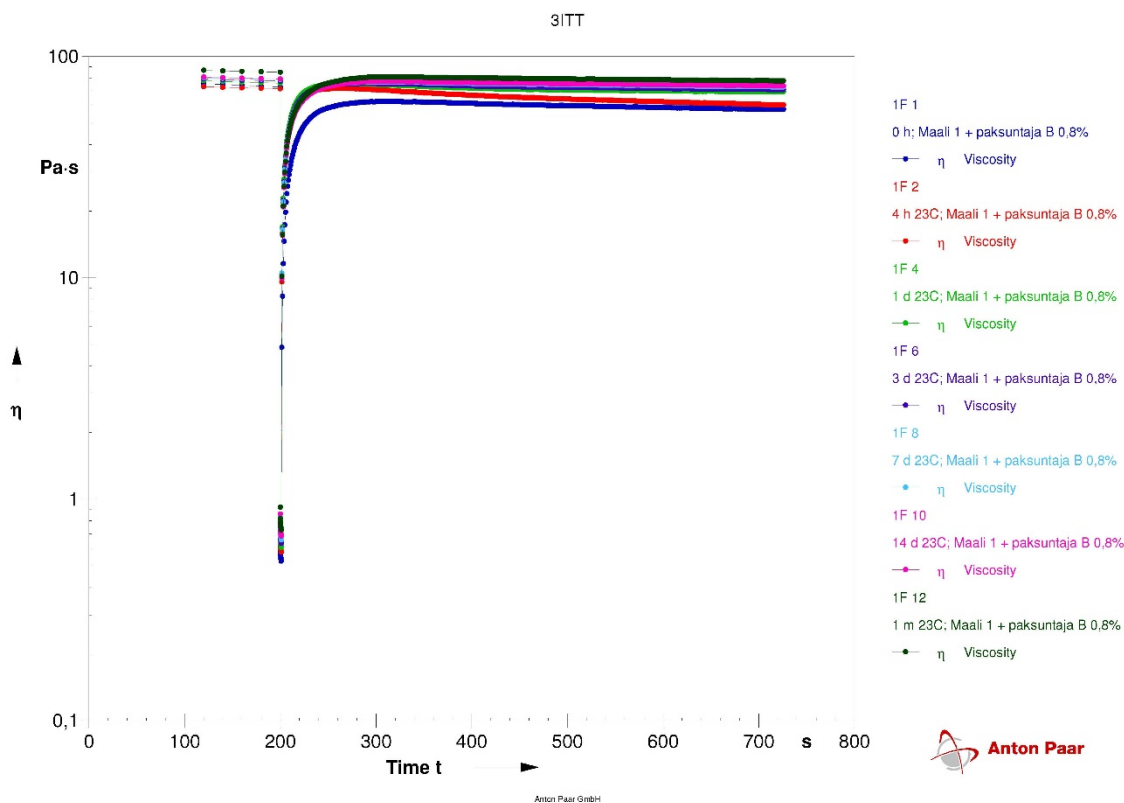


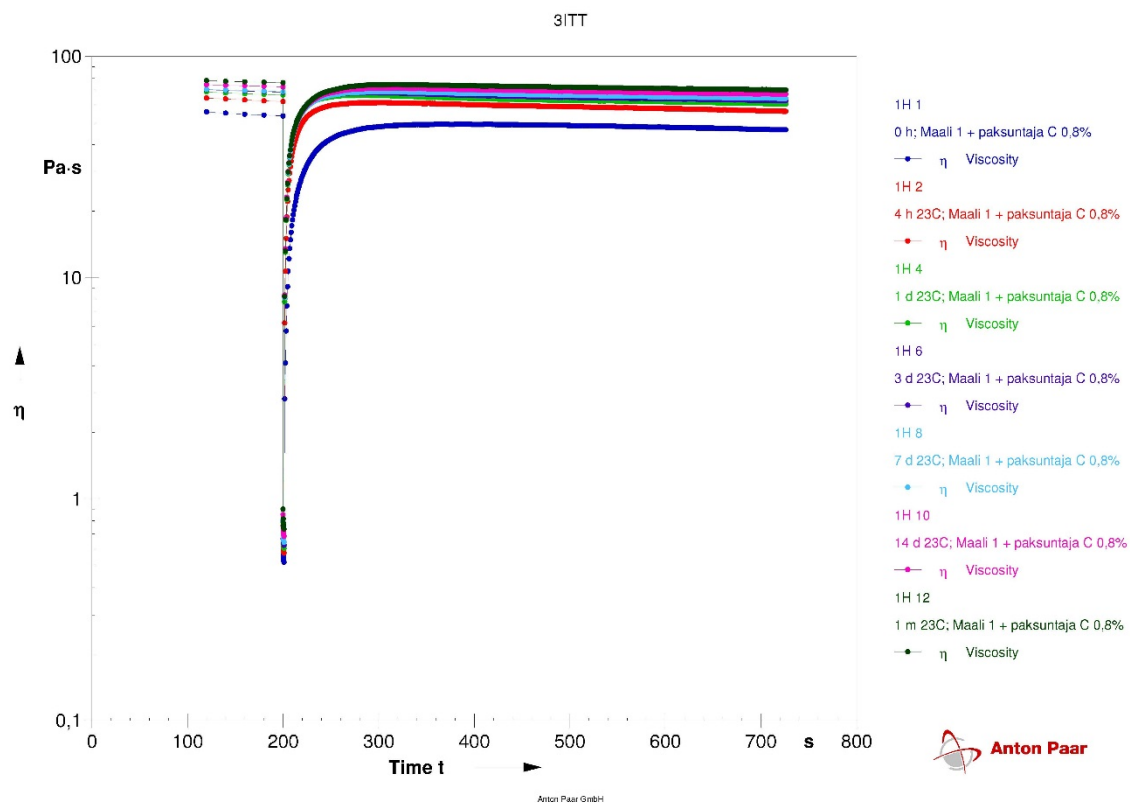


Maali 1 - paksuntajien tiksotropiakehitys

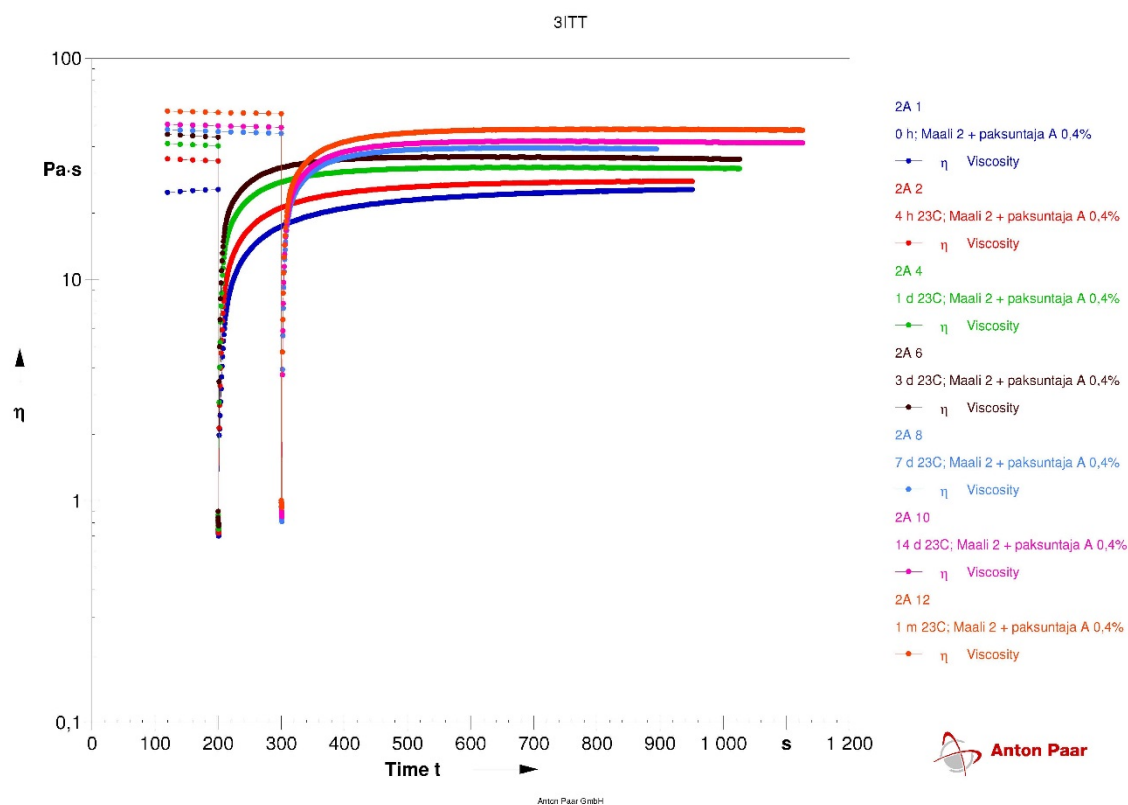
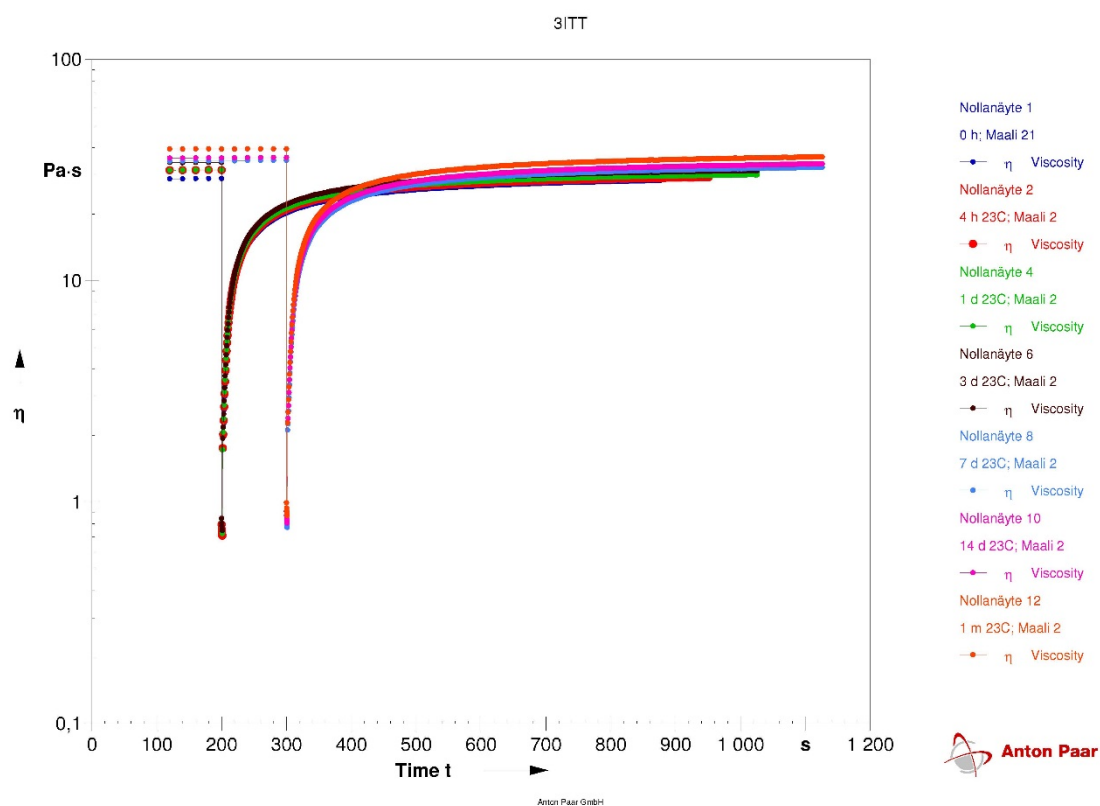


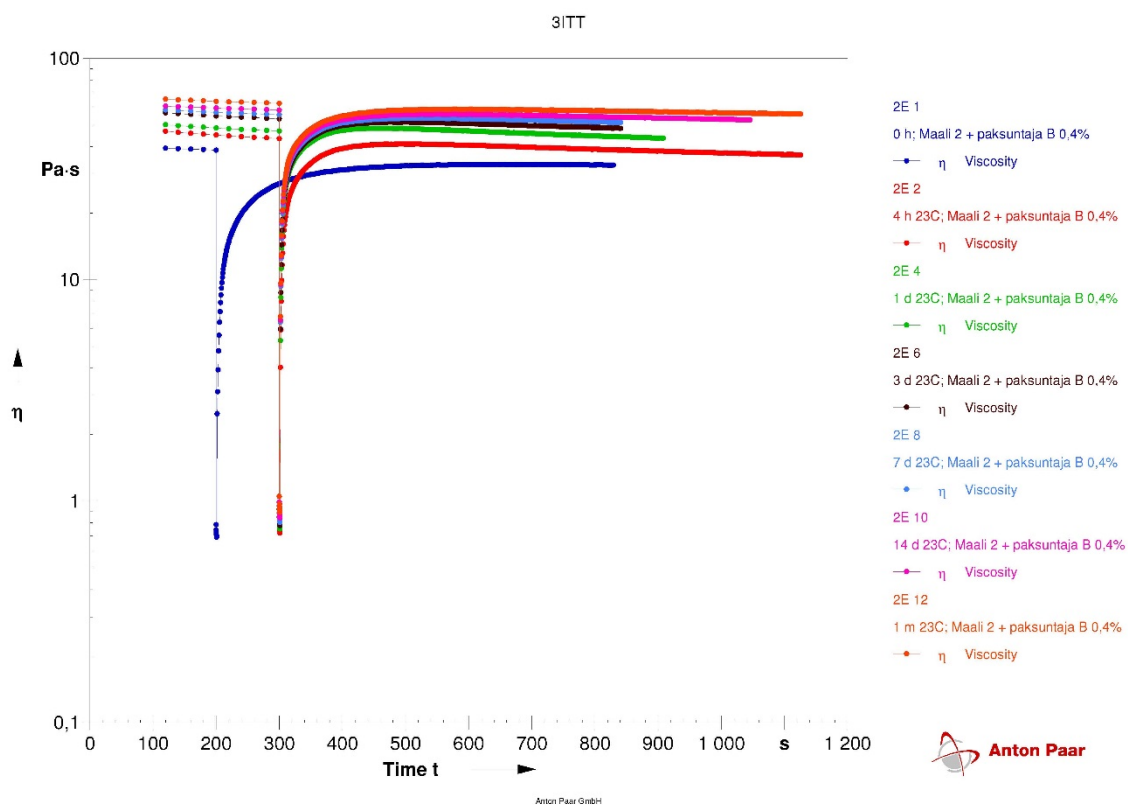
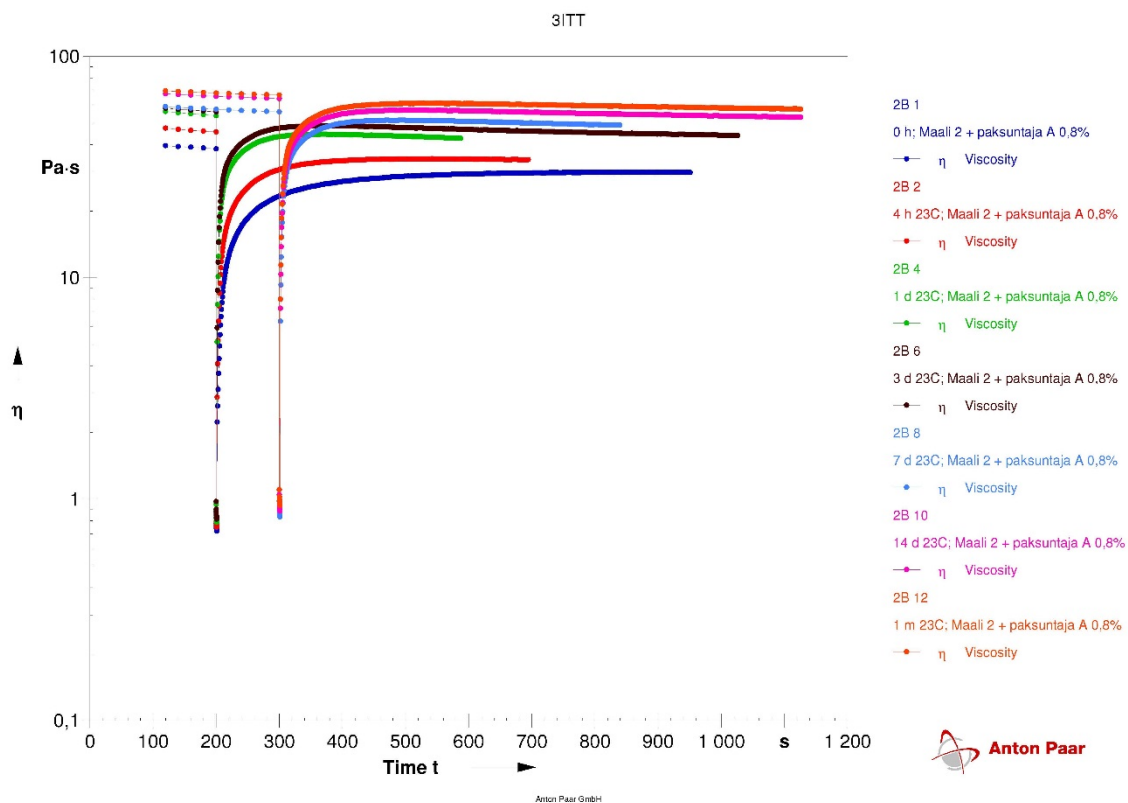


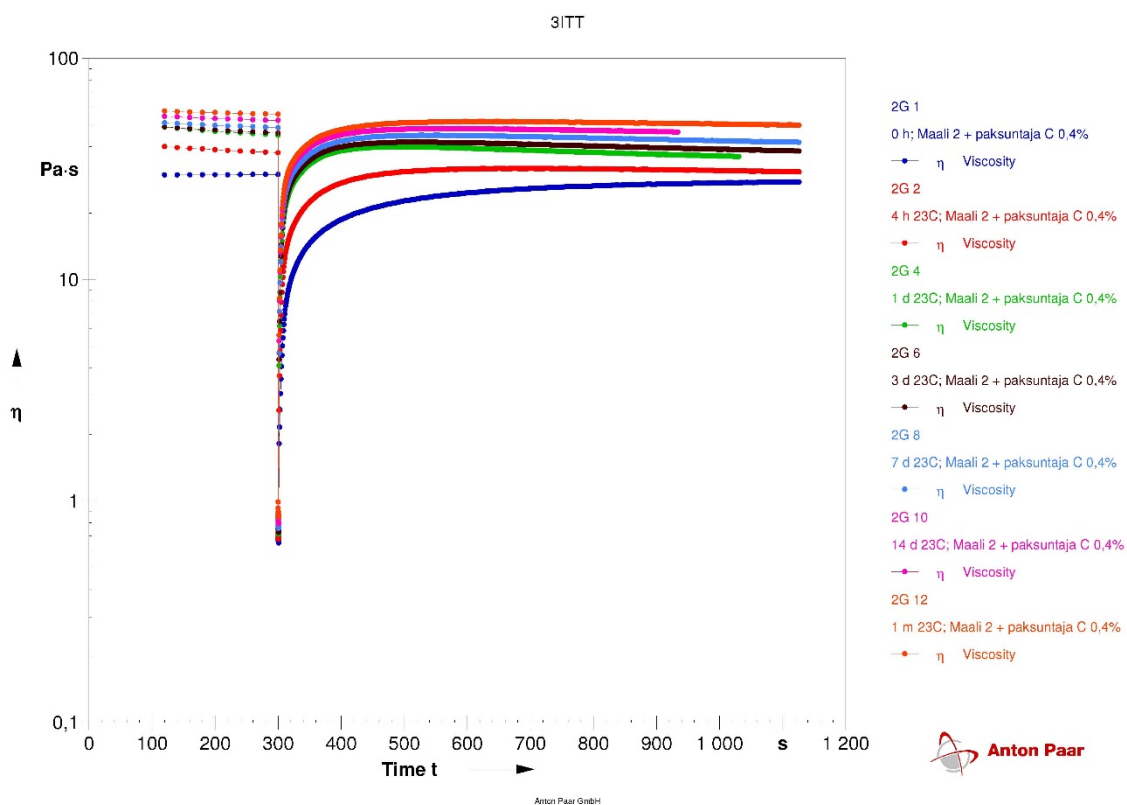
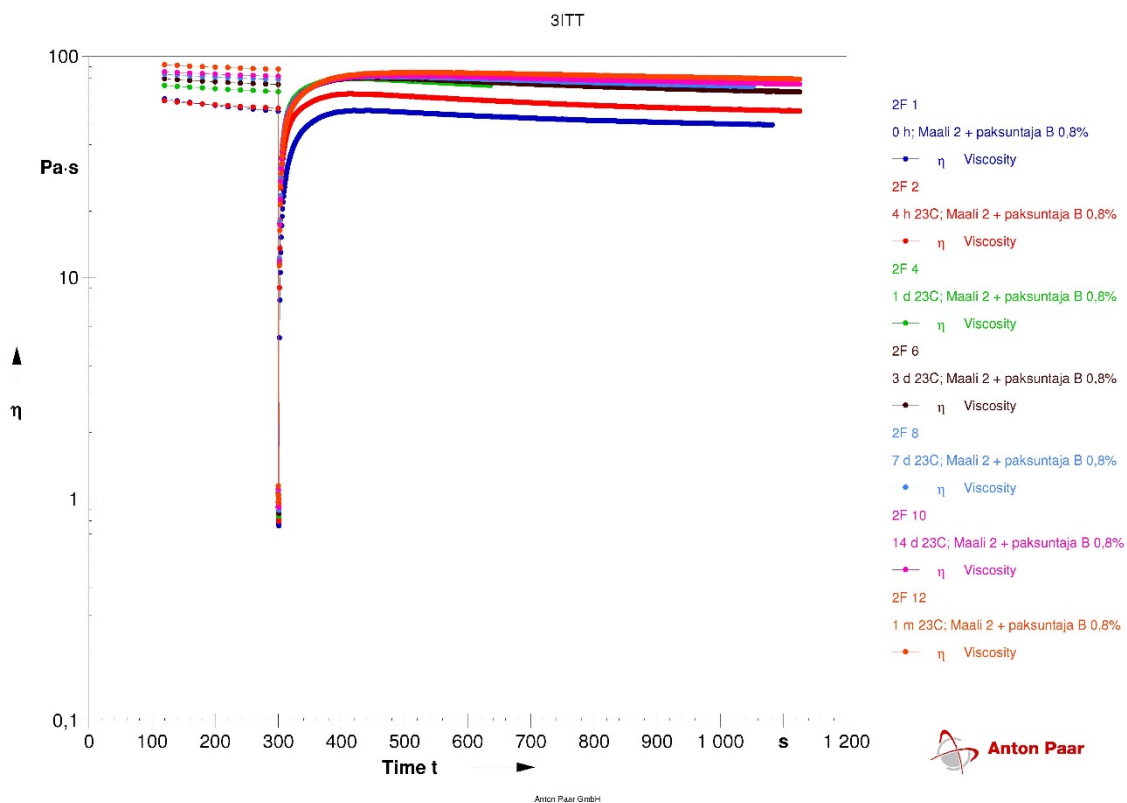


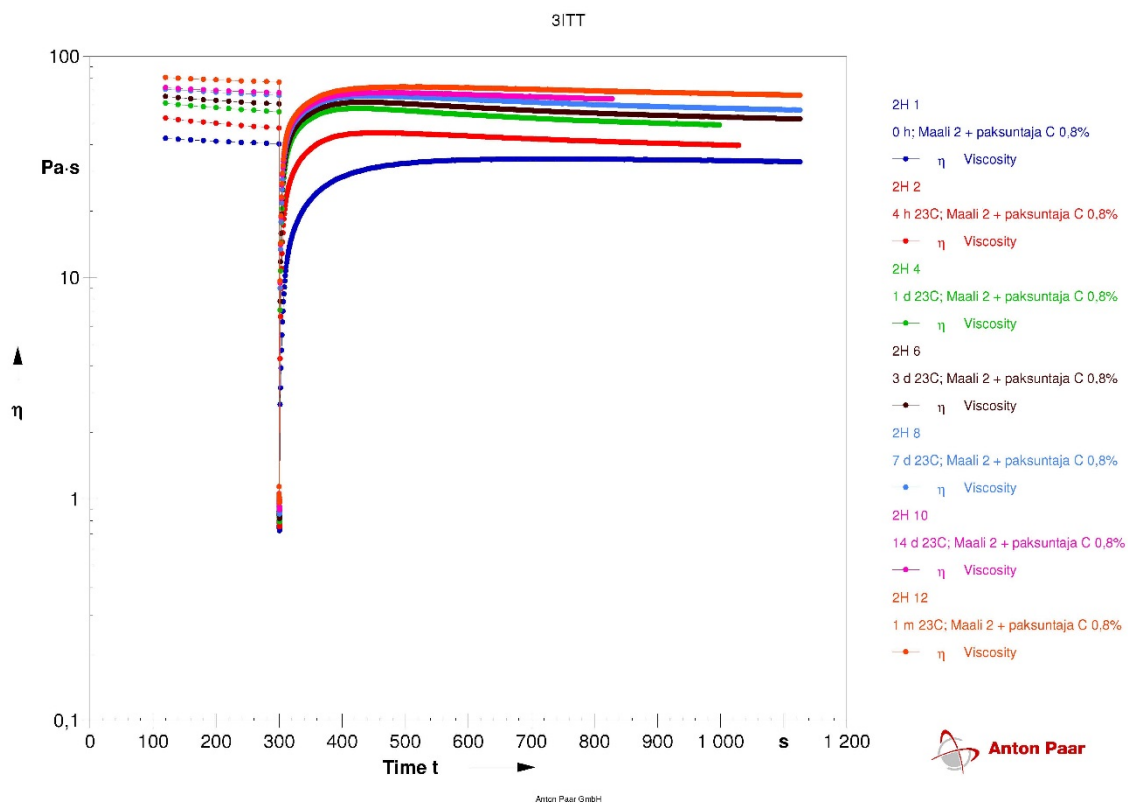


Maali 2 - paksuntajien tiksotropiakehitys









Valumistesti

